LEHRBUCH

DER

...ANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

...ATEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
...ND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

... E. v. GORUP-BESANEZ,
... und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

ZWEITE,
...BEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

[illegible]

...AUN...

...N F...

18...

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

ZWEITE,

VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.



BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 4.



Vorwort zur ersten Auflage.

Indem ich den zweiten Band meines Lehrbuches der Chemie hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, möge es mir vergönnt sein, die Grundsätze, welche mich bei der Ausarbeitung desselben leiteten, in Kürze darzulegen.

Es giebt wohl kaum einen Zweig der Naturwissenschaften, in welchem „das System“ zu grösserer Bedeutung gelangt wäre, wie in der organischen Chemie. Was die organische Chemie Heute ist, ist sie durch die zahlreichen epochemachenden Entdeckungen, die aus der Ausbildung des Systems hervorgewachsen sind. Die Radical- und Typentheorie, die Lehre von der Substitution, selbst aus der Interpretation von Thatsachen grossentheils hervorgegangen, haben den Boden befruchtet, dem gegenwärtig schon so vielverheissende Saaten entsprossen sind. Dieser Sachlage gegenüber die organischen Verbindungen in sogenannte Familien zusammenzufassen, deren Band kein in der chemischen Constitution und den genetischen Beziehungen wurzelndes, sondern ein mehr äusserliches, vielfach auf wenig wesentliche Analogien sich beziehendes ist, scheint mir nicht mehr an der Zeit zu sein. Müssen wir dieses Eintheilungsprincip als Nothbehelf auch heute noch bei jenen Verbindungen anwenden, über deren Constitution bestimmte Anhaltspunkte nicht gewonnen sind, so liegt darin geradezu eine Aufforderung, es da aufzugeben, wo es durch ein rationelleres ersetzt werden kann.

Ich habe demgemäss eine systematische Eintheilung überall da in Anwendung gebracht, wo sie möglich war, und alle organischen Verbindungen, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten vorliegen, in der Weise in das System eingereiht, dass als Ausgangspunkt der Eintheilung die Radicale fungiren, die selbst

wieder in homologe und genetische Reihen gebracht sind. An die Radicale, welche als Factoren der Eintheilung dieselbe Stellung einnehmen, wie die Elemente im ersten Bande dieses Werkes, schliessen sich alle ihre Verbindungen und Derivate in einer gewissen Reihenfolge unmittelbar an, so dass jedes Radical mit seinen Verbindungen eine Gruppe bildet.

Ebenso werden wohl die meisten Chemiker mit mir darin einverstanden sein, dass gegenwärtig eine eingehendere Betrachtung der Typentheorie in einem Lehrbuche der organischen Chemie nicht mehr fehlen darf. Dies zugegeben, kann der Zweck einer solchen aber kein anderer sein, als der, den Leser mit dieser Theorie und ihrer Anwendung vollkommen vertraut zu machen. Man mag über ihre Berechtigung zur Herrschaft denken wie man will, so wird man doch nicht läugnen können, dass sie sich für die Fortbildung der organischen Chemie fruchtbringend erwiesen hat. Es ist gar keine Frage mehr, wenn man den Fortschritten dieser Wissenschaft folgen will, muss man die Typentheorie kennen.

Dies wird aber durch eine bloss historische Betrachtung, oder indem man die Theorie nur im allgemeinen Theile, oder in einem Anhange entwickelt, kaum erreicht werden können, sie muss vielmehr an den Verbindungen selbst demonstrirt, sie muss angewendet werden. Ich habe daher nicht nur im allgemeinen Theile die Grundzüge der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt eingehender, als dies bisher in Lehrbüchern geschehen ist, entwickelt, wobei ich mich einer Methode bediente, die mir bei meinen Vorlesungen schon seit Jahren gute Dienste leistet, sondern auch im speciellen Theile neben jener der Radicaltheorie durchwegs die typischen Formeln, häufig auch bei Formelgleichungen, angewendet.

In Bezug auf die Bedeutung der sogenannten rationellen Formeln schliesse ich mich ganz den Ansichten an, die Kekulé darüber in der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie so trefflich entwickelt hat. Es kann nicht genug hervorgehoben werden, dass die typischen Formeln die factische Lagerung der Atome in den Verbindungen weder ausdrücken können noch sollen, dass sie wie rationelle Formeln überhaupt nur ein einfacher Ausdruck sind für die chemische Natur der Verbindungen, ihre Metamorphosen und Spaltungen, so dass man bei aller Uebereinstimmung über diese in Bezug auf den zweckmässigsten und einfachsten Aus-

druck dafür recht wohl verschiedener Meinung sein kann. Ich habe daher der Typentheorie in diesem Lehrbuche so wenig ausschliessliche Geltung eingeräumt, dass ich neben den typischen Formeln überall jene der Radicaltheorie, wo solche vorliegen, aufnahm. Abgesehen davon, dass die Typentheorie auf dem Boden der Radicaltheorie wurzelt, hat letztere so wichtige Entdeckungen vermittelt, und ist sie so innig mit dem Aufschwunge der organischen Chemie verknüpft, dass man sie ebenso genau kennen muss, wie die Typentheorie, deren Mutter sie ist. Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass sie viele Beziehungen der organischen Verbindungen ausserordentlich übersichtlich und klar auffasst.

Die Versinnlichung der Basicität oder „Atomigkeit“ der Radicale durch über die Formeln gesetzte Kommastriche halte ich für sehr zweckmässig und das Verständniss der typischen Formeln erleichternd; ich habe sie daher auch überall in Anwendung gebracht. Ebenso habe ich den von Odling und Kekulé entwickelten Ansichten über die gemischten Typen Rechnung getragen, da sie mir ein Fortschritt in der Entwickelung der Typentheorie zu sein scheinen, dagegen konnte ich mich nicht entschliessen, die sogenannten organischen Aequivalente: Ꞓ = 12, Θ = 16, Ꞩ = 32 u. s. w. anzuwenden. Dass C, O, S, Se, Te u. s. w. in organischen Verbindungen stets nur in paaren Atomzahlen auftreten, kann man gelten lassen, ohne deshalb für diese Annahme jenen Ausdruck zu wählen. Wenn C_2 = Ꞓ ist, so kann ein Ausdruck für den anderen substituirt werden, und es wird in einem Elementar-Lehrbuche derjenige den Vorzug verdienen, der keine Veranlassung zu Missverständnissen giebt. Ich gebe gerne zu, dass, wenn man die Typen von der Natur der Elemente selbst ableitet, wie dies Kekulé versucht, die Anwendung der Doppeläquivalente als nothwendige Consequenz erscheint; allein wenn man berücksichtigt, dass dieser Versuch sich ausschliesslich auf dem Gebiete theoretischer Speculationen bewegt, über welche die Discussion noch kaum begonnen, viel weniger geschlossen ist, und dass erst dann, wenn die der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen sich auch für die anorganische Chemie Geltung werden errungen haben, das Verwirrende dieser Bezeichnungsweise wegfällt, — so wird man in einem Elementar-Lehrbuche billigerweise Bedenken tragen müssen, eine Schreibweise zu adoptiren, deren Vortheile für ein solches Werk mindestens sehr pro-

blematisch sind, während ihre Nachtheile offen zu Tage liegen. Denn es ist klar, dass sie den Anfänger an der Bedeutung der Aequivalente gar zu leicht irre macht. Dasselbe gilt von den zweifachen Aequivalenten des Eisens, Platins u. s. w. Ich habe sie überall strenge vermieden.

In der Art der Behandlung bin ich dem Grundsatze gefolgt, zwar einen möglichst vollständigen Ueberblick über das bebaute Feld der Doctrin zu geben, dagegen aber nur jene Verbindungen bei der Einzelbeschreibung eingehender zu berücksichtigen, die theoretisches oder praktisches Interesse darbieten. Deshalb habe ich die zahlreichen Substitutionsderivate gewöhnlich nur in schematischen Uebersichten gegeben, und nur einzelne derselben besonders hervorgehoben. Ich war ferner bestrebt, diejenigen Beziehungen der organischen Verbindungen hervorzuheben, die für die Physiologie und Pharmacie von Bedeutung sind. Allein ich muss, so wie ich es bereits im Vorworte zum ersten Bande gethan, mit aller Entschiedenheit betonen, dass ich ein Elementar-Lehrbuch der Chemie schreiben wollte, welches nur in der Art der Behandlung dem Standpunkte studirender Mediciner möglichst angepasst erschiene. Mein Buch soll daher weder eine pharmaceutische noch eine physiologische Chemie ersetzen, es soll weder eine Pharmacopoe, noch einen Commentar dazu entbehrlich machen, es enthält von Allem dem, was der Studirende in den Vorlesungen über Pharmacie, Pharmacologie, Pathologie oder Physiologie noch zur Genüge zu hören bekommt, wenig oder nichts. Büchern, welche für das medicinisch- und pharmaceutisch-praktische Bedürfniss berechnet sind, will und kann mein Buch keine Concurrenz machen.

Ebensowenig können analytische Methoden in einem Elementar-Lehrbuche eingehendere Berücksichtigung finden. Wenn ich trotzdem am Schlusse des Bandes die Elementaranalyse abhandelte, so möge man dies mehr als eine dem herrschenden Usus dargebrachte Concession, wie als Ausdruck meiner Ueberzeugung ansehen.

Erlangen, im October 1859.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Zeitraum, welcher zwischen dem Erscheinen der ersten und dieser zweiten Auflage meines Lehrbuchs der organischen Chemie liegt, obgleich ein nur wenige Jahre umfassender, war doch lang genug, um eine gänzliche Umarbeitung des Materials nöthig erscheinen zu lassen. Nicht als ob die leitenden Gesichtspunkte, von welchen ich bei der Bearbeitung der ersten Auflage ausging, sich als unhaltbar erwiesen hätten, oder ein Umschwung im Systeme erfolgt wäre; denn meine damals ausgesprochene Ueberzeugung, dass den der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen in der organischen Chemie die nächste Zukunft gesichert sei, hat sich vollständig bewahrheitet, — sondern gerade deshalb, weil diese Anschauungen sich seither so fruchtbringend erwiesen und so allgemeine Geltung erlangt haben, dass es nöthig erschien, ihnen auch da Rechnung zu tragen, wo es früher noch zu gewagt gewesen wäre. In Abschnitten der organischen Chemie, wo noch vor vier Jahren kaum die Bauplätze abgesteckt waren, haben sich nun ganze Reihen stattlicher Bauten erhoben: neue Thatsachen, denen ihre Stellung im Systeme von vornherein gesichert war, wurden in überraschender Anzahl zu Tage gefördert, andere bereits gekannte aber isolirt stehende haben nun ihre richtige Deutung gefunden und konnten ins System eingereiht, wieder anderen eine passendere Stelle darin angewiesen werden.

Um das Gesagte zu erläutern, genügt es, darauf hinzuweisen, dass in dem erwähnten Zeitraume die wichtigen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die mehratomigen Basen, die Fortsetzung der Untersuchungen von Wurtz über die mehratomigen Alkohole, jene von Cahours über die metallhaltigen Radicale, von Kolbe

und Kekulé über die organischen Säuren, die Betrachtungen endlich, welche zur Feststellung des Unterschiedes zwischen Atomigkeit und Basicität der organischen Säuren und zur theoretischen und experimentellen Begründung desselben führten und zahlreiche andere interessante Arbeiten veröffentlicht wurden.

Alle diese Bereicherungen der Wissenschaft mussten in der neuen Auflage in einer Weise berücksichtigt und dem bereits vorhandenen Material assimilirt werden, welche gestattete, die ursprüngliche räumliche Anlage des Werkes nicht mehr, wie durchaus nöthig, zu überschreiten. Dieses konnte natürlich durch einfache Zusätze nicht erreicht werden, sondern verlangte eine mehr oder weniger vollständige Umarbeitung ganzer Kapitel. Doch zeigt ein Blick in das Buch, wie es jetzt vorliegt, dass ich in Bezug auf Anordnung und Darstellung meinem ursprünglichen Plane treu geblieben bin. Weder fand ich in meinen seitherigen Erfahrungen als Lehrer genügende Gründe, davon abzugehen, noch glaubte ich mich dazu gegenüber dem Beifalle berechtigt, den das Buch in seiner früheren Gestalt zu meiner Freude gefunden.

Die Typentheorie hat seither durch die präcise Feststellung des Begriffs von Atom und Molekül und durch die durchgreifende Anwendung der atomistischen und Volumtheorie auf die organischen Verbindungen unzweifelhaft eine solidere Grundlage gewonnen, denn die typischen Formeln erscheinen nun in atomistische Molekularformeln übersetzt und dadurch einer gewissen Willkürlichkeit entkleidet, als nothwendige Consequenz theoretisch-physikalischer Voraussetzungen. Demungeachtet habe ich auch in dieser Auflage die Symbole ausschliesslich im Sinne der Aequivalentgewichte gebraucht. Die Gründe, welche mir für dieses Verfahren in einem an die anorganische Chemie sich unmittelbar anschliessenden Elementarlehrbuche der organischen Chemie zu sprechen schienen und die ich bereits in meiner Vorrede zur ersten Auflage auseinander gesetzt habe, werden nach meiner Ueberzeugung erst dann ihre Geltung verloren haben, wenn die atomistische Theorie auch bei den anorganischen Verbindungen consequent durchgeführt und damit die nothwendige Einheit hergestellt sein wird. Dem weiter Fortgeschrittenen ist es nach dem im allgemeinen Theile gegebenen Erläuterungen ohnedies ein Leichtes, die gebrauchten Formeln in atomistische Molekularformeln zu verwandeln.

Dass ich endlich den sogenannten „weiter auflösenden“ Formeln nur wenig Berücksichtigung geschenkt habe, wird mir, wie ich hoffe, nur bei wenigen meiner Fachgenossen zum Vorwurfe gereichen. Ohne den Nutzen derselben unter bestimmten Voraussetzungen in einzelnen Fällen läugnen zu wollen, so halte ich doch für gewiss, dass damit ein Pfad betreten wird, der am Ende nothwendiger Weise dazu führen muss, die Formeln in ihre Elemente aufzulösen, auch lehrt die Erfahrung, dass diese Formeln, welche ein Ausfluss des Bestrebens sind, möglichst viele Beziehungen auszudrücken, in ihrem Erfolge häufig dazu führen, gar nichts mehr auszudrücken, weil sie den Hauptnutzen der Formeln: die Uebersichtlichkeit, völlig vermissen lassen. Da wo ich in ihnen einen der Uebersichtlichkeit nicht entbehrenden prägnanten Ausdruck für einen wirklichen Fortschritt unserer Erkenntniss zu erblicken glaubte, wie z. B. wo sie dazu dienlich sind, eine Erklärung des verschiedenen Werthes der typischen Wasserstoffatome in den mehratomigen Säuren zu geben, habe ich sie zu benutzen nicht unterlassen.

Erlangen, im Mai 1864.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Erste Reihe.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Zweite Reihe.

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Erste Reihe.

Zweiatomige Radicale von der allgemeinen Formel.

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Dritte Reihe.

Dritter Abschnitt.

Mehratomige Säureradicale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradicale.

Erste Gruppe.

Zweite Gruppe.

Dritte Gruppe.

A. Zweiatomige Radicale.

B. Drei- und mehratomige Radicale.

Vierter Abschnitt.

Haloidradicale.

Fünfter Abschnitt.

Organische Verbindungen zweifelhafter Constitution.

Erste Gruppe.

Elfte Gruppe.

Albuminate.

Zwölfte Gruppe.

Albuminoïde.

Dreizehnte Gruppe.

Producte der trocknen Destillation.

EINLEITUNG.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abgehandelt haben, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind übrigens keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als Asche zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, und der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus organischen Materien.

Organische Materien.

Welcher Art sind nun diese organischen Materien?

Wenn wir pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis der chemischen Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Verbindungen an sich tragen, obgleich sie sich von den anorganischen Verbindungen in mehrfacher Beziehung nicht unwesentlich unterscheiden.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, nach Aequivalenten enthalten, dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder andere indifferent. In

wiefern sie sich von den anorganischen Verbindungen unterscheiden, wird weiter unten erörtert werden.

Organische Verbindungen.

Derartige Verbindungen hat man organische Verbindungen genannt. Indem man früher glaubte, dass solche Verbindungen nur durch den Lebensprocess erzeugt werden könnten, nahm man an, dass zu ihrer Bildung Kräfte *sui generis* erfordert würden, die nur im lebenden Organismus thätig seien.

Dieselben lassen sich vielfach auch künstlich ausserhalb des Organismus in unseren Laboratorien darstellen.

Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandtheile pflanzlicher oder thierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, durch rein chemische Umsetzung darstellen. So ist z. B. der Traubenzucker: eine derartige organische Verbindung, ein Bestandtheil des Traubensaftes, vieler süss schmeckender Früchte und gewisser thierischer Secrete. Hier wird er unzweifelhaft durch den Lebensprocess erzeugt. Allein dieser Traubenzucker lässt sich mit allen seinen Eigenschaften auf mehrfache Weise künstlich in unseren Laboratorien darstellen, so z. B. aus Stärkemehl, Holz, Papier, Lumpen und zahlreichen Bitterstoffen.

Organische Verbindungen im weiteren und engeren Sinne.

Indem wir solche dem pflanzlichen oder thierischen Organismus entstammende sogenannte organische Verbindungen mit anderen organischen oder auorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringen, die die Thätigkeitsäusserungen der chemischen Affinität begünstigen, entstehen daraus durch reciproke Affinität, durch Addition, Austausch der Bestandtheile, überhaupt durch chemische Reaction unzählige neue Verbindungen, die in dem Modus ihrer Zusammensetzung ebensowohl wie in ihrem allgemeinen Verhalten mit denjenigen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, Uebereinstimmung zeigen, obgleich sie durch den Lebensprocess nicht erzeugt sind, und auch häufig noch nie als Bestandtheile der Organismen nachgewiesen wurden. So können wir aus dem oben bereits erwähnten Traubenzucker durch eine gewisse Behandlung desselben Weingeist oder Alkohol darstellen, eine Verbindung, die sich in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten ebenso nahe an den Traubenzucker anschliesst, als sie sich von den anorganischen Verbindungen entfernt.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genöthigt, den Begriff der organischen Verbindungen weiter auszudehnen, und in der That versteht man gegenwärtig darunter:

1) Chemische Verbindungen von gewisser Zusammensetzung, die zunächst durch den Lebensprocess pflanzlicher oder thierischer Organismen erzeugt werden, aber häufig auch auf künstlichem Wege dargestellt werden können.
2) Solche chemische Verbindungen, die aus den unter 1 bezeichneten auf sehr mannigfache Weise entstehen, aber in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten mit den organischen Verbindungen im engeren Sinne noch übereinstimmen.

Worin besteht nun die Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen, und in welchen Punkten unterscheiden sie sich von den unorganischen? — Dieses zu erörtern, ist nun unsere Aufgabe.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Die Grundstoffe, aus welchen die organischen Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein.

Fassen wir den Begriff der organischen Verbindungen in dem oben angedeuteten weiteren Sinne, so giebt es von den 64 bis nun bekannten Grundstoffen kaum einen, den man sich nicht als Bestandtheil einer derartigen organischen Verbindung denken könnte. In der That sind viele Grundstoffe auch factisch als fähig erkannt, als Bestandtheile in organische Verbindungen einzutreten.

Bestandtheile der organischen Verbindungen im engeren Sinne sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Anderseits dagegen bestehen die organischen Verbindungen im engeren Sinne, jene nämlich, welche Bestandtheile des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind, trotz ihrer grossen Mannigfaltigkeit aus nur sehr wenigen Grundstoffen, es sind nämlich nur fünf, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Diese fünf Grundstoffe sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Wenn wir dagegen diese organischen Verbindungen im engeren Sinne unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung anderer Grundstoffe, oder auch wohl anorganischer Verbindungen derselben aussetzen, so erhalten wir dadurch eben organische Verbindungen im weiteren Sinne, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, ja selbst Metalle enthalten können.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme, die im engeren wie die im weiteren Sinne enthalten Kohlenstoff. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlensulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden könnten, so kann man den Kohlenstoff das organische Element nennen, und die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiren.

Organische Verbindungen wären dieser Anschauung zu Folge die Verbindungen des Kohlenstoffs, und es würden dadurch alle Unterscheidungen zwischen natürlich vorkommenden und künstlich erzeugten organischen Verbindungen, zwischen solchen im engeren und solchen im weiteren Sinne überflüssig, es würde ferner dadurch die Frage, ob ausser ihrem Kohlenstoffgehalte die organischen Verbindungen auch sonst noch wesentliche Eigenthümlichkeiten darbieten, zu einer solchen von nur secundärer Bedeutung.

Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass der Kohlenstoffgehalt und die daraus folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen als das durchgreifendste und stichhaltigste Unterscheidungsmoment anzusehen ist, namentlich wenn wir Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. als in ihrer Zusammensetzung von den organischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden betrachten, und es ist sicher, dass es in vielen Fällen schwer hält, abgesehen von dem Kohlenstoffgehalte, aus anderen Charakteren eine allgemein gültige Begriffsbestimmung organischer Verbindungen zu construiren. So wie es zuweilen schwierig ist zu entscheiden, ob Thier ob Pflanze, so hält es auch oft schwer, zu sagen, ob eine Verbindung zu den organischen oder zu den anorganischen zu zählen ist. Die Natur duldet auch hier, wie überall, keine scharfen Grenzen, und bildet Uebergänge, zwieschlächtige Formen, während von diesen Uebergangspunkten sich entfernend die Individualität der Stoffe immer schärfer sich ausprägt.

Es ist deshalb zu weit gegangen, wenn man, weil sich ganz allgemein gültige und durchgreifende Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Verbindungen nicht überall geben lassen, jeden Unterschied überhaupt läugnet.

Sonstige Charaktere organischer Verbindungen.

Die Charaktere, welche man als den organischen Verbindungen eigenthümliche anzuführen pflegt, sind es allerdings nicht in dem Sinne, dass aus dem Fehlen des einen oder anderen die Frage: ob organisch, ob anorganisch immer zu entscheiden wäre, allein ihre Gesammtheit giebt ein Bild von der Wesenheit der ausgeprägteren Formen, sie lässt den Unterschied in dem Typus und Verhalten in den allgemeinsten Umrissen hervortreten.

Das was sich nun im Allgemeinen zur Charakteristik in dem soeben angedeuteten Sinne anführen liesse, wäre etwa Folgendes:

Sie enthalten ihre Elemente fast immer in mehreren, oft vielen Aequivalenten.

Die organischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile fast immer zu mehreren Aequivalenten, in multiplen Verhältnissen. So ist keine organische Verbindung bekannt, welche weniger wie 2 Aeq. Kohlenstoff enthielte, dagegen kennt man solche, welche 54, 60 und mehr Kohlenstoff-Aequivalente enthalten. Auch die übrigen Elemente treten in organischen Verbindungen meist zu mehreren Aequivalenten auf. So ist z. B. die Formel des Traubenzuckers $C_{12}H_{12}O_{12}$, d. h. ein Aequivalent desselben enthält je zwölf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente. Die Formel der Melissinsäure, eines Bestandtheiles des Wachses, ist $C_{60}H_{60}O_4$, ein Aequivalent derselben enthält sonach sechzig Kohlenstoff-, sechzig Wasserstoff- und vier Sauerstoffäquivalente.

Man hat bestreiten wollen, dass diese Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen für selbe charakteristisch sei, und hat hervorgehoben, dass die einfachsten Körper organischer Natur gerade so viel oder sogar weniger Elemente enthalten, wie die complicirteren anorganischen Verbindungen. Das ist richtig, so ist die Formel der Ameisensäure $C_2H_2O_4$, jene des Ammoniakalauns, einer anorganischen Verbindung,

dagegen $Al_2 S_4 H_{28} O_{40} N = Al_2 O_3 . 3 SO_3, NH_4O, SO_3 . 24 HO$, allein ebenso richtig ist es, dass alle höheren organischen Verbindungen durchweg durch ihre complexe Zusammensetzung ausgezeichnet sind, während Einfachheit der Zusammensetzung bei den anorganischen Verbindungen die Regel ist.

Keine organische Verbindung enthält weniger wie 2 Aeq. Kohlenstoff, C_2 = Ȼ = 12 kann daher als das organische Aequivalent des Kohlenstoffs angesehen werden.

Keine organische Verbindung enthält, wie bereits erwähnt, weniger wie zwei Aequivalente Kohlenstoff, keine, deren Formel genau ermittelt ist, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffäquivalenten, dieselbe beträgt also stets x 2, sie ist ein Multiplum von zwei.

Das Aequivalent des Kohlenstoffs wird bekanntlich = 6 angenommen; da aber der Kohlenstoff in organischen Verbindungen immer zu je 2 Aequivalenten auftritt, so kann man auch wohl sagen, das Aequivalent des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen sei = 12, oder das organische Aequivalent desselben sei ein Doppeläquivalent. Dem entsprechend geben mehrere Chemiker dem Kohlenstoff in organischen Verbindungen das Symbol Ȼ, in welchem der horizontale Strich ein Doppeläquivalent andeuten soll. Ȼ ist demnach = 12 Gewichtstheilen (H = 1 gesetzt) oder zwei gewöhnlichen Aequivalenten.

Diejenigen Chemiker, welche von einem Gegensatze von organischen und anorganischen Verbindungen nichts wissen wollen, und die organischen Verbindungen einfach als Verbindungen des Kohlenstoffs definiren, müssen consequenter Weise die wenigen gewöhnlich in der anorganischen Chemie abgehandelten Kohlenstoffverbindungen ebenfalls in der organischen Chemie abhandeln. Dem steht auch in der That ein erhebliches Bedenken nicht im Wege. Wir werden später sehen, dass Sumpfgas und ölbildendes Gas ganz entschieden zu den organischen Verbindungen gehören, und es ist sehr bemerkenswerth, dass durch die neueren Untersuchungen es sehr wahrscheinlich geworden ist, dass die Formel derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche nach der bisherigen Ansicht nur 1 Aeq. Kohlenstoff enthalten sollen, verdoppelt werden müsse, dass daher die Kohlensäure $C_2 O_4$, das Kohlenoxyd $C_2 O_2$, das Kohlensulfid $C_2 S_4$ und das Chlorkohlenoxyd $C_2 O_2 Cl_2$ sei. Gewinnt diese Ansicht allgemein Geltung, dann giebt es nur ein Kohlenstoffäquivalent, welches doppelt so gross wie das bisherige, nämlich = 12 ist, und alle Kohlenstoffverbindungen enthalten im Sinne der älteren Anschauung mindestens 2 Aeq. Kohlenstoff. Doch ist über diesen Punkt unter den Chemikern noch keine volle Uebereinstimmung erzielt.

Auch der Sauerstoff und der Schwefel scheinen in organischen Verbindungen nur in paaren Aequivalentzahlen aufzutreten, und es ist ferner bemerkenswerth, dass wenn dieses Gesetz auch für die übrigen in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente nicht gilt, doch die Summe ihrer Aequivalente meist eine gerade Zahl darstellt. So ist die Formel der Hippursäure

$$C_{18} \underbrace{H_9 N}_{10} O_6$$

jene des Nicotins $C_{10}\underbrace{H_7 N}_{8}$

jene des Leucins $C_{12}\underbrace{H_{13} N O_4}_{14}$

u. s. w.

Bereits weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass wir zahlreiche organische Verbindungen künstlich darstellen können, und wir vermögen in der That auch natürlich vorkommende; zunächst durch den Lebensprocess erzeugte oft auf mehrfache Weise in unseren Laboratorien künstlich zu erzeugen, ja wir können selbst aus rein anorganischen Stoffen organische darstellen. Allein bis vor Kurzem war kein Beispiel bekannt, dass man eine organische Verbindung unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Grundstoffen dargestellt hätte. Da wir nun z. B. Schwefelverbindungen der Metalle, Chlorverbindungen der Metalle, Verbindungen der Salzbildner mit gewissen Metalloiden, endlich viele Oxyde unmittelbar aus ihren Bestandtheilen willkührlich erzeugen können, indem wir die betreffenden Elemente ohne weitere Vermittelung bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen, so sah man es als ein charakteristisches Merkmal organischer Verbindungen an, dass sie sich unmittelbar aus ihren Elementen nicht darstellen lassen. Allein dieses Merkmal hat aufgehört ein solches zu sein. In jüngster Zeit hat man nicht nur organische Verbindungen aus rein anorganischen Stoffen mehrfach erhalten, sondern es ist auch gelungen, Kohlenstoff (als Gaskohle) und Wasserstoff direct unter der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens zu Acetylen: einer unzweifelhaft organischen Verbindung zu vereinigen. Allerdings sind es nur verhältnissmässig einfach constituirte Verbindungen, die man bisher auf synthetischem Wege aus anorganischen Materien dargestellt hat, allein das entkräftet nicht die Wahrheit des Satzes, dass eine Synthese organischer Verbindungen aus ihren anorganischen Elementen möglich ist. Uebrigens sind auch viele anorganische Stoffe direct aus ihren Elementen nicht darstellbar, sondern werden nur durch Wechselzersetzung, oder indem man die Elemente in *Statu nascendi* auf einander wirken lässt, erhalten.

Die Ansicht, dass keine organische Verbindung unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Elementen darstellbar sei, ist widerlegt.

Sie zeigen wenig Beständigkeit in Form u. Mischung.

Als eine weitere Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen hat man ihre geringe Beständigkeit, ihre leichte Zersetzbarkeit angeführt, was man auch wohl einen labilen Schwerpunkt ihrer Bestandtheile nannte. In der That zersetzen sich viele organische Verbindungen sehr leicht, ja manche scheinbar ohne alle äussere Einwirkung; Gährung, Fäulniss, Schimmelbildung, Verwesung sind Beispiele derartiger sogenannter freiwilliger Zersetzungen organischer Stoffe. Ebenso werden organische Verbindungen in der Regel auch viel leichter durch die Einwirkung der Wärme zersetzt, als dieses bei anorganischen Verbindungen der Fall zu sein pflegt. Sehr viele organische Verbindungen zersetzen

sich schon bei einer Temperatur von 120 — 130°. Die leichte Zersetzbarkeit vieler organischer Verbindungen ist am Ende auch Ursache, dass wir durch Behandlung der natürlich vorkommenden organischen Stoffe mit den verschiedensten Reagentien eine so grosse Zahl neuer organischer Verbindungen darstellen können.

Andererseits aber darf nicht verschwiegen werden, dass auch viele anorganische Verbindungen sehr leicht zersetzbar sind, wir erinnern nur an den Chlorstickstoff, Jodstickstoff, die Oxyde des Chlors, Stickstoffs und der edlen Metalle, die Stickstoffmetalle u. a. m.

Die leichte Zersetzbarkeit ist daher wohl eine Eigenschaft vieler organischer Verbindungen, keineswegs aber eine ausschliessliche charakteristische Eigenthümlichkeit derselben.

Nach dem Angeführten kann es nicht geläugnet werden, dass der Kohlenstoffgehalt und die aus dem Kohlenstoffgehalte als Consequenz folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen, insofern die Verbindungen den Kohlenstoff nicht bereits verbrannt enthalten, wie in der Kohlensäure und den kohlensauren Salzen — das einzige allgemein gültige und durchgreifende Unterscheidungsmoment darstellen, und dass man also die organischen Verbindungen mit gutem Rechte als Kohlenstoffverbindungen definiren kann. Allein es wäre ungerecht, in Abrede stellen zu wollen, dass diesen Kohlenstoffverbindungen ein Typus aufgedrückt sei, der um so deutlicher hervortritt, je complexer ihre Zusammensetzung ist, und um so mehr verblasst, je einfacher sie wird.

Den organischen Verbindungen im engeren Sinne, welche unmittelbare Bestandtheile der thierischen Gewebe sind, fehlt kein einziges der Merkmale, die man als für organische Verbindungen charakteristisch anzuführen pflegt. Sie enthalten ihre Bestandtheile zu mehreren, ja vielen Aequivalenten, sie liessen sich bisher unmittelbar aus ihren Elementen nicht künstlich darstellen, und sie sind endlich sehr leicht zersetzbar. Bei vielen anderen einfacher constituirten Verbindungen fehlen allerdings einzelne dieser Merkmale, und dieselben können daher wohl zur Erläuterung der Eigenschaften ausgeprägterer Formen, nicht aber zur Durchführung von Fundamentalunterscheidungen dienen.

Die organische Chemie wäre sonach die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs. Wollte man streng systematisch verfahren, so müsste man alle organischen Verbindungen beim Kohlenstoff abhandeln, und es gäbe dann nur eine Chemie. Es geschieht wie bereits im ersten Bande dieses Werkes angeführt wurde, nur aus Zweckmässigkeitsgründen, wenn man die Chemie in zwei Hauptabschnitte theilt: in eine unorganische und eine organische Chemie.

Eintheilung der organischen Chemie.

Letztere ist wieder allgemeine theoretische organische Chemie, und angewandte. Da viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden, und im Organismus vielfach ineinander übergehen, da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach

auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laboratorien hervorrufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergiebt sich eine Eintheilung der angewandten organischen Chemie in *Phytochemie* oder *Pflanzenchemie* und *Zoochemie* oder *Thierchemie*. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der *physiologischen Chemie*, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppirung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein. Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne dagegen sind, wie bereits oben erwähnt wurde, nur fünf Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Einige organische Verbindungen bestehen nur aus zweien dieser Grundstoffe, andere aus dreien, wieder andere aus vieren, und einige endlich aus allen fünf.

Die Anordnung der Elemente in organischen Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich.

Die organischen Verbindungen bestehen aus:

Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff

Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Wasserstoff	Stickstoff	Stickstoff
Sauerstoff	Sauerstoff	Wasserstoff

Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff	Kohlenstoff
Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
Schwefel	Stickstoff	Stickstoff	Sauerstoff
	Sauerstoff	Schwefel	Stickstoff
			Schwefel

Die organischen Verbindungen sind daher binär, ternär, quaternär oder quintär zusammengesetzt.

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorien, welche über die Constituition der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern.

Die Chemiker sind übereingekommen, die durch die Analyse chemischer Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Mischungsgewichte oder Aequivalente, und in Symbolen die relative Zahl der Mischungsgewichte der Bestandtheile, das relative Gewichtsverhältniss derselben ausdrückend.

Was versteht man unter chemischer Constitution?

Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kali analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben 44,9 Gewichtstheile Kalium, 18,4 Gewichtstheile Schwefel, und 36,7 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind. Hieraus berechnet sich die empirische Formel

Empirische Formeln

$$KSO_4$$

ein Ausdruck, der sagt, dass auf 39,2 Gewichtsthle. oder 1 Aeq. Kalium 32 Gewichtsthle. oder 4 Aeq. Sauerstoff, und 16 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kali enthalten sind.

Dies ist einfach das Resultat der Analyse, es ist Thatsache. Durch die Analyse aber und die daraus abgeleiteten empirischen Formeln erhalten wir keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die Elemente im schwefelsauren Kali gruppirt oder gelagert sind, ob in einem Moleküle oder Atom schwefelsauren Kalis 1 Atom Kalium, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff einfach nebeneinander oder übereinander gelagert sind, oder ob darin eine bestimmte Lagerung der einzelnen Atome in der Weise gegeben ist, dass zwei nähere Atomgruppen mit einander vereinigt sind. Dies wird in der That durch die Bildungsweise und das Verhalten des schwefelsauren Kalis sehr wahrscheinlich. Wir erhalten das schwefelsaure Kali, indem wir die Atomgruppe SO_3, d. h. Schwefelsäure, auf die Atomgruppe $KO =$ Kaliumoxyd als Hydrate einwirken lassen, und zwar auf directe, oder indirecte Weise durch reciproke Affinität; wir können ferner das schwefelsaure Kali in Schwefelsäure und in Kali wieder zerlegen, es zerfällt in diese beiden Atomgruppen durch Einwirkungen der verschiedensten Art. Dies veranlasst uns anzunehmen, dass im schwefelsauren Kali zwei nähere Atomgruppen mit einander durch Affinität verbunden sind: die Schwefelsäure, SO_3, und das Kaliumoxyd, KO, und wir drücken dies aus durch die rationelle Formel:

Rationelle Formeln.

$$KO, SO_3$$

In derselben Weise verwandeln wir die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel

$$Fe_2 N_3 O_{18}$$

in die rationelle

$$Fe_2O_3, 3NO_5$$

welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd die Atomgruppe Fe_2O_3 mit der Atomgruppe oder resp. drei Atomgruppen: $3NO_5$ vereinigt denken, welche sonach eine Anschauung giebt von der wahrscheinlichen Lagerung oder Gruppirung der Atome im salpetersauren Eisenoxyd.

Eine rationelle chemische Formel ist demnach der Ausdruck für die Anschauung, die wir uns über die Lagerung der Atome, über die Gruppirung derselben in einem zusammengesetzten Molekül einer chemischen Verbindung zunächst aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen gebildet haben: mit anderen Worten über ihre chemische Constitution.

Es sind über die chemische Constitution einer organischen Verbindung verschiedene Anschauungen möglich.

Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsachen bereits überschritten, und das der Hypothesen betreten ist. Denn die Lagerung der Atome in einer Verbindung kann man weder sehen, noch in irgend einer anderen Weise mit mathematischer Bestimmtheit ermitteln. Thatsache ist es, dass wir schwefelsaures Kali erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali, dass Schwefelsäure und Kali zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kali nennen, zusammentreten; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr Schwefelsäure und Kali wieder erhalten können, allein ob diese beiden Atomgruppen darin wirklich noch so gelagert sind, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden, lässt sich so wenig entscheiden, dass selbst über die Constitution dieser verhältnissmässig so einfachen Verbindung zwei verschiedene Anschauungen bestehen. Während die Einen die rationelle Formel des schwefelsauren Kalis

$$KO, SO_3$$

schreiben, schreiben sie die Anhänger der Wasserstoffsäurentheorie

$$K, SO_4$$

und nehmen demnach eine ganz andere Gruppirung der Atome an. Bildung und Verhalten der Verbindung stimmt ebenso gut mit dieser Formel wie mit der ersten:

$$H, SO_4 + KO \text{ geben } K, SO_4 + HO,$$
$$\text{und } K, SO_4 + BaCl \text{ geben } BaSO_4 + KCl$$

u. s. w.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht vollkommen studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweise der betreffenden Verbindung abgeleitet, und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was nun die Constitution organischer Verbindungen in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen, andererseits aber kann man hier wo möglich noch

weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution oder die Lagerung der Atome bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Lagerung ihrer Atome anzunehmen und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, und die demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Isomerie.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe, anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insofern verschiedene empirische Formeln besitzen, als sie Multipla von einander sind, oder sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten lassen, so nennt man sie polymer.

Polymerie.

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen 54,6 Gewichtsthle. Kohlenstoff, 9,1 Gewichtsthle. Wasserstoff und 36,3 Gewichtsthle. Sauerstoff, für beide liesse sich daher die empirische Formel $C_4 H_4 O_2$ ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergiebt sich, dass das Aequivalent des einen doppelt so gross ist, wie das des andern, dass also in einem Aequivalent des einen noch einmal so viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des andern. In der That geben wir dem Aldehyd die empirische Formel $C_4 H_4 O_2$, dem Essigäther die Formel $C_8 H_8 O_4$. Diese beiden Körper sind polymer.

Ebenso sind: Methylen . . . $C_2 H_2$,
Oelbildendes Gas $C_4 H_4$,
Propylen . . . $C_6 H_6$,
Butylen . . . $C_8 H_8$,
Amylen . . . $C_{10} H_{10}$

polymere Körper. Ihre Formeln sind Multipla von der einfacheren Formel $C_2 H_2$.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Aequivalent gleich gross ist, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die Lagerung der Atome in den beiden Verbindungen eine verschiedene sei, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That nachweisen.

So sind das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyl-

oxyd zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher empirischer Formel. Das Verhalten derselben lehrt aber, dass sie beide eine verschiedene Gruppirung ihrer Atome haben, dass sie, wie man sich auch ausdrücken kann, verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch: $C_6 H_6 O_4$. Die rationelle Formel aber des ameisensauren Aethyloxyds kann folgendermaassen ausgedrückt werden: $C_6 H_5 O, C_2 H O_3$, jene des essigsauren Methyloxyds dagegen: $C_2 H_3 O, C_4 H_3 O_3$, oder schematisch:

Ameisensaures Aethyloxyd	Essigsaures Methyloxyd
$C_4 H_5 O$ = Aethyloxyd	$C_2 H_3 O$ = Methyloxyd
$C_2 H O_3$ = Ameisensäure	$C_4 H_3 O_3$ = Essigsäure
$C_6 H_6 O_4$.	$C_6 H_6 O_4$.

Das ameisensaure Aethyloxyd enthält die näheren Atomgruppen $C_4 H_5 O$ und $C_2 H O_3$, das essigsaure Methyloxyd davon verschiedene, nämlich $C_2 H_3 O$ und $C_4 H_3 O_3$.

Metamerie.

Diese Art isomerer Körper, bei welcher eine verschiedene Lagerung der Atome gegeben ist, nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die rationellen Formeln verschiedene sind, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung auch über den richtigen Ausdruck derselben bestehen mag, in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationeller Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. So ist die empirische Formel nachstehender organischer Verbindungen die gleiche:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Dextrin}\\ \text{Amylon}\\ \text{Cellulose}\end{array}\right\} C_{12} H_{10} O_{10},$$

während ihre Eigenschaften wesentlich verschiedene sind. Wir ahnen, dass die Lagerung der Atome bei den einzelnen eine verschiedene sei, allein wir haben dafür keine Beweise. Solche Körper nennt man isomere im engeren Sinne, allein überall wohl wird sich mit der Zeit eine derartige Isomerie in Polymerie oder Metamerie auflösen, und gerade diese Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, wenn wir seine chemische Constitution erforscht haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So liegt allen bisher üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Wir denken uns nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation entweder einfacher chemischer Individuen, der Grundstoffe, oder je zweier vereinigter Gruppen solcher Individuen, und auf gleiche Weise deuten wir uns auch alle Umsetzungen.

Den rationellen Formeln der anorganischen Chemie liegt das dualistische System zu Grunde.

So ist im Kaliumoxyd K mit O verbunden,
im Wasser H mit O verbunden,
dagegen in der Schwefelsäure vereinigen sich

$$S \text{ mit } O_3,$$

es verbindet sich also hier eine Atomgruppe des einen Elements: des Sauerstoffs, mit einem Atom des anderen. Im Eisenoxyd sind

$$Fe_2 \text{ mit } O_3 \text{ vereinigt.}$$

In den Salzen und Hydraten paart sich Atomgruppe mit Atomgruppe:

$$KO \text{ mit } SO_3$$
$$Fe_2O_3 \text{ mit } 3\,NO_5$$
$$Al_2O_3 \text{ mit } 3\,HO,$$

in den sauren Salzen und Doppelsalzen findet ein ähnliches Verhältniss statt, so betrachtet man das saure schwefelsaure Kali als eine Verbindung von KO, SO_3 mit SO_3, HO,
den Alaün als eine Verbindung von

$$Al_2O_3, 3\,SO_3 \text{ mit } KO, SO_3$$

u. s. w.

Immer nehmen wir also in den anorganischen Verbindungen nach der herrschenden Anschauungsweise zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind. Wir unterscheiden in diesem Sinne Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung.

Das dualistische System hat sich in der anorganischen Chemie durchgreifende Geltung verschafft, und es unterliegt keinem Zweifel, dass es, nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft consequent durchgeführt, beinahe alle Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Auch sind die Angriffe, welche in jüngster Zeit gegen dieses System von einzelnen Seiten gerichtet wurden, im Ganzen ziemlich schüchtern gewesen und haben nicht vermocht, die Herrschaft desselben ernstlich zu gefährden.

Wesentlich verschieden gestalten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen noch nie eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen System in der anorganischen Chemie ihren Ausdruck findet. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt in der bis vor nicht langer Zeit verhältnissmässig geringeren Ausbildung der organischen Chemie, die, eine junge Wissenschaft, erst in den letzten zwei bis drei Decennien des laufenden Jahrhunderts eine gewisse Höhe ihrer Entwickelung erreicht hat, er liegt aber auch in der schwierigen Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

Wichtigere Theorien über die Constitution organischer Verbindungen.

Die wichtigsten Theorieen, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind die Radicaltheorie und die Typentheorie. Schliesst sich erstere an das dualistische System der anorganischen Chemie an, und ist sie gleich diesem wesentlich eine dualistische, so ist letztere eine unitäre. Radicaltheorie und Typentheorie

stehen insofern im innigsten Zusammenhange, als die Typentheorie aus der Radicaltheorie herausgewachsen ist, sie differiren aber in der Grundanschauung über chemische Constitution.

Die Radicaltheorie versucht, die Constitution organischer Verbindungen mit jener der anorganischen in Einklang zu bringen, sie deutet sie auf dualistische Weise in dem oben erläuterten Sinne, die Typentheorie stellt für die chemische Constitution organischer Verbindungen ganz andere Normen auf, die, als allgemein gültig anerkannt, zum Sturze des dualistischen Systems auch in der anorganischen Chemie führen müssten. Dem aufmerksamen Beobachter kann es nicht entgehen, dass die Typentheorie im raschen Vordringen begriffen ist und die ihr zu Grunde liegenden Anschauungen mehr und mehr Geltung erlangen, ja dass selbst ihre früheren heftigsten Gegner sie nun zum Theil wenngleich in anderer Form adoptiren, so dass, obgleich der Kampf noch nicht ausgekämpft ist, der Sieg der Typentheorie auf dem Gebiete der organischen Chemie für die nächste Zukunft so gut wie entschieden scheint.

Auf andere ähnliche Versuche, die organischen Verbindungen in ihrer Constitution auf gewisse Typen: auf Kohlensäure, Kohlenoxyd u. a. zurückzuführen, werden wir erst im speciellen Theile dieses Werkes eingehen.

Theorie der organischen Radicale.

Begriff organischer Radicale.

Unter organischen zusammengesetzten Radicalen versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich wie Elemente verhalten, sich mit letzteren nach Art von solchen vereinigen, in chemischen Verbindungen durch Elemente ersetzt oder vertreten werden können, die aber auch unter sich Verbindungen eingehen und sich gegenseitig vertreten können. Die organischen Radicale sind zusammengesetzte Körper, die sich wie einfache verhalten.

Hinweis auf das Ammonium.

Wir haben bereits in der anorganischen Chemie ein zusammengesetztes Radical kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend, verhält es sich doch ganz so wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den Verbindungen der Alkalimetalle, und seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium, und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir das Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Ein eingehenderes Studium der organischen Verbindungen ergab, dass in vielen derselben eine zusammengesetzte Atomgruppe, ein zusammengesetzter Körper als näherer Bestandtheil angenommen werden könne, der in seinen Verbindungsverhältnissen sich ganz wie die Elemente verhält und wie diese von einer Verbindung in eine andere übertragen wer-

den kann, dass sie als Verbindungen von organischen Radicalen mit Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, anderen Elementen oder anderen organischen Radicalen betrachtet werden können.

So wie demnach in den anorganischen Verbindungen zunächst Elemente mit Elementen verbunden wären, so wären in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale mit zusammengesetzten Radicalen oder mit Elementen vereinigt.

Von dem Standpunkte der Radicaltheorie wäre sonach die organische Chemie zu definiren als Chemie der zusammengesetzten organischen Radicale.

Die Radicaltheorie fasst die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weise auf.

Die Radicaltheorie denkt sich die Constitution organischer Verbindungen von jener der anorganischen nur darin verschieden, dass dort zusammengesetzte Körper sich wie die Elemente in letzteren verhalten. Die Art der Gruppirung der Atome oder Atomgruppen ist aber nach dieser Theorie eine vollkommen analoge dualistische. Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer Reihe organischer Verbindungen kann ein zusammengesetztes Radical angenommen werden, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_4H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit denen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, macht dies anschaulich.

Kalium = K

KO	=	Kaliumoxyd
KO, HO	=	Kalihydrat
KO, SO_3	=	Schwefelsaures Kali
KO, SO_3 · HO, SO_3 . . .	=	Saures schwefelsaures Kali
KCl	=	Chlorkalium
KBr	=	Bromkalium
KS	=	Schwefelkalium
KS, HS	=	Kaliumsulfhydrat

u. s. w.

Aethyl = Ae = C_4H_5

AeO	=	Aethyloxyd
AeO, HO	=	Aethyloxydhydrat
AeO, SO_3	=	Schwefelsaures Aethyloxyd
AeO, SO_3 · HO, SO_3 . .	=	Saures schwefelsaures Aethyloxyd
AeCl	=	Chloräthyl
AeBr	=	Bromäthyl
AeS	=	Schwefeläthyl
AeS, HS	=	Aethylsulfhydrat

u. s. w.

Ae, d. h. C_4H_5, spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium, und nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen in ihrem Typus vollkommen analog, die Bestandtheile sind hier wie dort gleich gruppirt. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter ge-

eigneten Bedingungen mit Kalihydrat zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethyloxydhydrat, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$AeCl + KO, HO = AeO, HO + KCl;$$

es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen.

Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale und die Uebereinstimmung der der dualistischen anorganischen und der der Radicaltheorie zu Grunde liegenden Anschauungen durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical, das Cyan aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor; es ist factisch ein Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans von den anderen Salzbildnern besteht eben darin, dass es ein zusammengesetzter, aus C_2N bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl	Cyan = C_2N = Cy
HCl . . = Chlorwasserstoff	HCy . . = Cyanwasserstoff
KCl . . = Chlorkalium	KCy . . = Cyankalium
NaCl . = Chlornatrium	NaCy . = Cyannatrium
NH_4Cl = Chlorammonium	NH_4Cy = Cyanammonium
NiCl . = Chlornickel	NiCy . . = Cyannickel
HgCl . = Quecksilberchlorid	HgCy . = Quecksilbercyanid
$AuCl_3$. = Chlorgold	$AuCy_3$. = Cyangold

u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind.

Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoff:

$$NaCl + SO_3HO = NaO, SO_3 + HCl.$$

Cyannatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Cyanwasserstoff:

$$NaCy + SO_3, HO = NaO, SO_3 + HCy.$$

Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:

$$KCy + HCl = KCl + HCy;$$

es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Wie man aus diesen und den weiter oben gegebenen Beispielen leicht erkennt, ist es nicht die Zusammengesetztheit, welche das Charakteristische der organischen Radicale darstellt, sondern nur der Umstand, dass diese zusammengesetzten Körper sich wie einfache verhalten, dass

sie in ihren Verbindungen eine den Elementen analoge Stellung einnehmen, und in der That sich auch nach Aequivalenten durch Elemente vertreten lassen.

Wenn die Radicaltheorie in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale als nähere Bestandtheile annimmt, so entsteht die Frage, inwiefern eine derartige Annahme berechtigt ist; es ist natürlich, dass man fragen wird, wie viele organische Radicale giebt es, oder wie viele sind bekannt, kennt man sie im isolirten Zustande, so wie man die Elemente kennt, oder beruht ihre Annahme nur auf Conjecturen?

Nur wenige organische Radicale sind isolirt bekannt, viele aber aus ihren Verbindungen erschlossen.

Die Antwort auf diese Fragen ist folgende: man hat in der That eine Anzahl organischer Radicale dargestellt, allein bevor noch ein einziges im isolirten Zustande bekannt war, war die Theorie der organischen Radicale bereits im Entstehen. Das im isolirten Zustande 1815 von Gay-Lussac dargestellte Cyan gab das erste Beispiel eines isolirbaren Radicals, und ist auch heute noch einer der schlagendsten Beweise für die Existenz organischer Radicale; allein viele organische Radicale, die man annimmt, kennt man nicht im isolirten Zustande, man hat sie nur daraus erschlossen, dass man bei Umsetzungen organischer Verbindungen eine bestimmte Atomgruppe, eben das Radical, ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen, dass man mehrere Verbindungen dieser selben Atomgruppe mit verschiedenen Elementen darstellen konnte, oder dass man bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper immer gewisse gleich zusammengesetzte Reste unangegriffen bleiben sah.

Erläuterung dieses Satzes durch die Betrachtung der Benzoylverbindungen.

So ist das Aethyl zwar jetzt im isolirten Zustande bekannt, allein lange bevor dies der Fall war, war es schon aus seinen Verbindungen erschlossen. Das Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, ist ein Radical, welches bis auf den gegenwärtigen Augenblick noch nicht isolirt ist und von dem es sehr fraglich ist, ob es jemals isolirt werden wird; demungeachtet ist es gerade dieses Radical, welches, von Liebig und Wöhler bei sehr wichtigen folgenreichen Untersuchungen dieser Chemiker erschlossen, am meisten zur Ausbildung der Radicaltheorie beigetragen hat.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, kann als die Wasserstoffverbindung des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, angesehen werden. Demnach wäre seine rationelle Formel

$$C_{14}H_5O_2, H$$

Indem im Bittermandelöl der Wasserstoff durch O, Cl, Cy, S, NH_2 ersetzt ist, entstehen die Verbindungen

$C_{14}H_5O_2, O$ = Benzoësäure
$C_{14}H_5O_2, Cl$ = Benzoylchlorid
$C_{14}H_5O_2, Cy$ = Benzoylcyanid = $C_{16}H_5NO_2$, empirische Formel
$C_{14}H_5O_2, S$ = Benzoylsulfid
$C_{14}H_5O_2, NH_2$ = Benzoylamid = $C_{14}H_7NO_2$, empirische Formel.

In allen diesen Verbindungen sieht man demnach die Atomgruppe $C_{14}H_5O_2$ wiederkehren und gewissermassen ein Ganzes für sich bilden. Sie lässt sich aber auch als solche von einer Verbindung in eine andere übertragen:

$C_{14}H_5O_2, Cl$ + HO = HCl + $C_{14}H_5O_2, O$
Benzoylchlorid + Wasser = Chlorwasserstoff + Benzoësäure
$C_{14}H_5O_2, Cl$ + KS = $C_{14}H_5O_2, S$ + KCl
Benzoylchlorid + Schwefelkalium = Benzoylsulfid + Chlorkalium
u. s. w.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern, sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung von der Gruppirung der Atome oder Atomcomplexe in den organischen Verbindungen die dualistische ist, und die Anordnung der Bestandtheile in selben mit jener in den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungiren.

Die organischen Radicale bilden Oxyde, Chloride, Sulfüre, Sulfhydrate, die Oxyde verbinden sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen u. s. w., wie dies aus obigen Beispielen, namentlich beim Aethyl, zur Genüge ersichtlich ist.

Zusammensetzung der organischen Radicale.

Die Radicale, welche man gegenwärtig kennt, oder hypothetisch annimmt, sind binär oder ternär zusammengesetzt. Viele davon bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere aus Kohlenstoff und Sauerstoff, wieder andere aus Kohlenstoff und Stickstoff, endlich nimmt man auch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Radicale an.

Ihrem Charakter nach sind viele organische Radicale gewissermassen Wiederholungen des Wasserstoffs oder der Metalle, sie verhalten sich diesen Elementen ähnlich elektropositiv und nehmen in ihren Verbindungen eine ähnliche Stellung ein wie diese Elemente. Andere, wie z. B. das Cyan, sind vollkommene Analoga des Chlors; viele endlich zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Oxyde organische Säuren sind: Säureradicale.

Begriff der gepaarten Radicale.

Einige Radicale besitzen die Eigenschaft, weitere Elemente in sich aufzunehmen, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. Das Element, mit dem sie sich vereinigen, tritt sonach in das Radical selbst ein, wird ein integrirender Bestandtheil desselben und macht dasselbe zu einem neuen, welches, so wie das ursprüngliche, sich wie ein einfacher Körper oder Element verhält, sich aus seinen Verbindungen in andere unverändert übertragen lässt, durch Elemente oder andere Radicale vertreten werden kann, u. s. f. Solche Radicale nennt man gepaarte Radicale, und den neu hinzugetretenen Bestandtheil den Paarling.

Wenn z. B. Cyan: C_2N, mit Eisen, Kobalt, Platin oder Schwefel

unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entstehen die Radicale Ferrocyan: $Cy_3 Fe$, Ferridcyan: $Cy_6 Fe_2$, Cobaltidcyan: $Cy_6 Co_2$, Platincyan: $Cy_2 Pt$, Rhodan: $C_2 N S_2$, gepaarte Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen einen ähnlichen Charakter zeigen, wie die des Cyans selbst, und in welchen die Metalle, oder beziehungsweise der Schwefel, durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar sind.

Unter gewissen Umständen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder letztere verbinden sich mit anderen Elementen und zerfallen in neue Körper.

Die gepaarten Radicale sind übrigens zum grossen Theile nur hypothetisch, und aus gewissen Zersetzungen und Spaltungen organischer Verbindungen erschlossen.

Praktische und theoretische Wichtigkeit der Radicaltheorie.

Die Entwickelung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben, ist in einem gewissen Sinne die Entwickelung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuch einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Die wichtigsten Epoche machenden Entdeckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war wie ein Aggregat zusammenhangsloser Thatsachen, zu dem Range einer werdenden Wissenschaft erhoben.

Einige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs: *Sinapis nigra*, mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist $C_8 H_5 N S_2$.

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie hat aber ergeben, dass man ihn als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls: $C_6 H_5$, und des bereits oben unter den gepaarten Radicalen erwähnten Rhodans: $C_2 N S_2$, betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel:

$$(C_6 H_5), (C_2 N S_2) = \text{Rhodanallyl}$$

geschrieben werden müsste.

Aus den zerstossenen Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*) erhält man durch Destillation mit Wasser ein anderes intensiv nach Knoblauch riechendes Oel: das Knoblauchöl, dessen empirische Formel $C_6 H_5 S$ ist. Ein Blick auf die Formel zeigt, dass darin dieselbe Atomgruppe $C_6 H_5$ wiederkehrt, die man im Senföl anzunehmen veranlasst war. Im Knoblauchöl wäre das Radical an S gebunden, dieses Oel wäre

daher Schwefelallyl oder Allylsulfür, das Senföl Rhodanallyl oder Allylrhodanür.

Überführung von Senföl in Knoblauchöl.

Da das Rhodan: C_2NS_2, sich mit Kalium zu Rhodankalium vereinigt, so müsste man, wenn obige Voraussetzungen richtig sind, das Senföl in Knoblauchöl künstlich überführen können, indem man ersteres mit Schwefelkalium destillirte. Es müsste gelingen, durch doppelten Austausch der Bestandtheile das Rhodan durch Schwefel zu ersetzen, d. h. an das Allyl zu binden, unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung. Durch Destillation des Senföls mit Schwefelkalium erhält man in der That Rhodankalium und Allylsulfür oder Knoblauchöl:

$$(C_6H_5),(C_2NS_2) + KS = C_6H_5S + (C_2NS_2)K$$

Allylrhodanür (Senföl). Schwefelkalium Allylsulfür (Knoblauchöl) Rhodankalium

Künstliche Darstellung des Senföls.

Als man später die Jodverbindung des Allyls, das Allyljodür: C_6H_5,J, dargestellt hatte, war ein Weg vorgezeichnet für die künstliche Darstellung des Senföls selbst. Es war vorauszusehen, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl Senföl erhalten würde unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Auch hier erwies sich die Voraussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:

$$(C_6H_5),J + (C_2NS_2)K = (C_6H_5),(C_2NS_2) + KJ$$

Allyljodür Rhodankalium Rhodanallyl (Senföl) Jodkalium

Indem wir im Senföl die zwei Radicale vereinigt annahmen, haben wir allerdings zunächst eine Hypothese aufgestellt, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, und sie bestand die Probe. Indem es uns gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren uns dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang vorher Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet, und dessen künstliche Darstellung daher von keiner grossen praktischen Wichtigkeit ist, erscheint von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut kann es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von organischen Körpern zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommend, aber als Arzneimittel oder sonst sehr wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, sie künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden. Ein Stoff der Art wäre z. B. das als Fiebermittel schwer entbehrliche aber gegenwärtig noch sehr theure Chinin.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: C_4H_5, erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor-, die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxyd des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, um durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze: der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Oxyde des Radicals Methyl: C_2H_3, erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, die insofern praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeit mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methyloxydhydrat: C_2H_3O, HO, mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, um reinen Holzgeist zu gewinnen.

Der Kern der Radicaltheorie ist auch in die neueren Theorien übergegangen.

Wir haben die vorstehenden Beispiele nur hervorgehoben, weil sie uns besonders geeignet schienen, den Werth und Nutzen der Radicaltheorie deutlich zu machen, am Ende aber ist, wie gesagt, die ganze organische Chemie, so wie sie sich bis auf die letzten Jahre entwickelt hat, ein Beispiel für die Bedeutung der Radicaltheorie.

Wenngleich in den letzten Jahren die Schreibweise der rationellen Formeln vielfach eine andere geworden ist, wie jene, welche die streng dualistische Radicaltheorie bis dahin befolgte, so ist doch der eigentliche Kern der Radicaltheorie: die Annahme von Atomgruppen, welche die Elemente vertreten, und aus einer in andere Verbindungen übertragen werden können, unangetastet geblieben, denn es ändert an der Grundanschauung wenig, wenn man die Radicale, wie dies von einzelnen Chemikern geschieht, sie alles Hypothetischen entkleidend, „bei bestimmten Reactionen unangegriffen bleibende Reste" nennt. Ja gerade die Anschauung, dass diese Reste als Elemente fungiren, und letztere in Verbindungen Aequivalent für Aequivalent vertreten können, und auch nach räumlichen Verhältnissen vertreten können, ist der Grundpfeiler für die neueren Systeme geworden.

Lehre von der Substitution.

Entwickelung der Lehre von der Substitution.

Durch die dieser Lehre zu Grunde liegenden höchst wichtigen Thatsachen eröffneten sich für die weitere Entwickelung der organischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte, und indem man sich von diesen leiten liess, kam man zu Principien, die zur Emancipation von der bis dahin befolgten Methode führten, die Verbindungsverhältnisse der anorganischen Chemie als Modell für diejenigen der organischen Chemie zu betrachten.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung des Chlors Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent H ein Aequivalent Cl in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen. War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Typus der Verbindung ist nicht verändert, obgleich, so kann man sich es denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, und obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie an die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine eigenthümliche Stellung einnimmt.

Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, und dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure NO_4, schweflige Säure SO_2, Amid NH_2, den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen, und somit für die Anhänger der Radicaltheorie auch in den organischen Radicalen, eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse, zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung massgebende sein müsse.

Secundäre Radicale.

Indem nun in organischen Radicalen der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt wird, entstehen aus den primären Radicalen secundäre.

Indem wir auf Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung die Verbindungen:

$C_4H_3ClO_4$ = Monochloressigsäure
$C_4H\ Cl_3O_4$ = Trichloressigsäure.

So können wir im Radical Aethyl den Wasserstoff durch Chlor Aequivalent für Aequivalent ersetzen, und erhalten so die Verbindungen:

C_4H_5 = Aethyl,
$C_4(H_4Cl)$ = einfach gechlortes Aethyl . $C_4\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$
$C_4(H_3Cl_2)$ = zweifach gechlortes Aethyl $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
$C_4(H_2Cl_3)$ = dreifach gechlortes Aethyl . $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$
u. s. w.

In dem in der Phenylsäure angenommenen Radical Phenyl: $C_{12} H_5$, kann der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden. So ist die Trinitrophenylsäure Phenylsäure, in welcher 3 Aequivalente H durch ebenso viele Aequivalente Untersalpetersäure: $N O_4$, vertreten sind. Die empirische Formel der Phenylsäure ist $C_{12} H_6 O_2$. Die Radicaltheorie fasst sie als das Oxydhydrat des Radicals Phenyl auf, und giebt ihr die rationelle Formel:

$$(C_{12} H_5) O, H O.$$

In der Trinitrophenylsäure sind 3 Aeq. H des Radicals durch $3 N O_4$ vertreten, die Formel dieser Verbindnng ist demnach:

$$(C_{12} H_2 3 N O_4) O, H O,$$

was man der Uebersichtlichkeit halber auch wohl schreibt:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (N O_4)_3 \end{matrix} \right\} O, H O.$$

Indem man später beobachtete, dass auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Schwefel, dieser durch Selen und Tellur vertreten werden könne, erhielt die Lehre von der Substitution einen weiteren Zusatz, und es lassen sich nun ihre Hauptsätze in folgender Weise zusammenfassen.

Hauptsätze der Substitutionstheorie.

1. In den organischen Verbindungen stellen die organischen Radicale Atomgruppen dar, welche, durch starke Affinitäten zusammengehalten, dem Angriff chemischer Kräfte einen gewissen Widerstand entgegensetzen; enthalten sie Wasserstoff, so ist es vorzugsweise dieser, welcher loser gebunden erscheint, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe vertreten werden kann. Auf diese Weise entstehen secundäre Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen noch denselben Charakter besitzen, wie die der primären Radicale.

2. Da der Charakter organischer Verbindungen keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn der elektropositive Wasserstoff darin durch elektronegative Elemente oder Atomgruppen, wie Chlor und Untersalpetersäure, substituirt wird, so kann die elektrochemische Theorie auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Chemie keine Anwendung finden. Zugleich kann aber daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist.

3. So wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so können umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden.

4. Ausser dem Wasserstoff kann auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen substituirt werden, und zwar durch S, Se und Te, und letztere Stoffe können sich darin wechselseitig ersetzen.

Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt.

Die Theorie der Typen in ihrer gegenwärtigen Gestalt ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie in jenem weiteren Sinne, in welchem sie von Dumas als Typentheorie entwickelt wurde.

uptsätze Dumas'-en Typ-theorie.

Die Hauptsätze dieser Dumas'schen Typentheorie waren folgende:

1. Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können Aequivalent für Aequivalent durch andere Elemente oder Atomgruppen, die sich wie Elemente verhalten, ersetzt werden.

2. Findet Substitution zu gleichen Aequivalenten statt, so behält der Körper seinen chemischen Typus, und das eingetretene Element, oder der eingetretene Atomcomplex spielt in ihm dieselbe Rolle, wie der Bestandtheil, der substituirt ist.

Dieser Theorie zufolge könnten demnach in zusammengesetzten Körpern überhaupt die Elemente und insbesondere der Wasserstoff vertreten werden, ohne Aenderung des chemischen Typus, während nach der Substitutionstheorie im engeren Sinne zunächst nur der Wasserstoff in organischen Verbindungen ins Auge gefasst wurde.

sammen-setzte nmoniake.

Sehr wichtige Untersuchungen haben in der That ergeben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, eine bekanntlich anorganische Verbindung, der Wasserstoff in letzterem ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden kann, und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie: noch ganz seinen Typus zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodäthyl: C_4H_5, J, einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Aethylamin, nach folgender Formelgleichung:

$$C_4H_5, J + NH_3 = JH + C_4H_5, NH_2,$$

was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Jodäthyl Ammoniak Jodwasserstoff Aethylamin

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 Aeq. H gegen 1 Aeq. Aethyl ausgetauscht ist.

Das Aethylamin riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

Das **Aethylamin**: C_4H_5, NH_2, oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, mit **Bromäthyl** behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und **Diäthylamin**:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Diäthylamin

Diäthylamin mit **Bromäthyl** behandelt, giebt Bromwasserstoff und **Triäthylamin**:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Diäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 Aeq. H durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist das **Methyl-Aethyl-Amylamin** Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch Methyl, 1 Aeq. durch Aethyl und 1 Aeq. durch Amyl vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung: $C_{16}H_{19}N$, muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N$$

Derartiger „**Ammoniake**", in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt, und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung, ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, abgeschwächt allerdings nach Maassgabe der Zahl der an die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Radicale.

Es giebt also Verbindungen von dem Typus des Ammoniaks, es giebt Körper die von dem Typus des Ammoniaks:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

sich ganz ungezwungen ableiten. Das **Ammoniak ist ein Typus im Sinne der neueren Typentheorie, von dem sich eine gewisse Anzahl organischer Verbindungen ableiten lässt.**

Es ist ganz unläugbar, dass diese Verbindungen im Sinne der **Williamson-Gerhardt**'schen Typentheorie ihre einfachste und naturge-

mässeste Deutung finden, während ihre Auffassung im Sinne der älteren Radicaltheorie: als Verbindungen der Radicale mit Amid, Imid und Stickstoff über ihre Genese keinen so leicht fasslichen Aufschluss giebt.

Die Williamson'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Williamson-Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechtigte anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun, und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf andere einfache anorganische Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte, und ihre Formeln analog jenen der Ammoniakbasen in diesem Sinne typisch schriebe. Aus dieser Betrachtung hat sich durch consequente Durchführung des Gedankens die neuere Typentheorie entwickelt, deren Wesen, einfach und ganz allgemein ausgedrückt, darin besteht, dass von den einfachsten Repräsentanten einer gewissen durch etwas Gemeinsames verbundenen Reihe von Verbindungen, wenn man will, von Vergleichseinheiten: den sogenannten Typen, alle organischen Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abgeleitet werden.

Haupt- oder Grundtypen.

1. Die Haupt- oder Grundtypen, von welchen in gedachter Weise die organischen Verbindungen der Typentheorie abgeleitet werden, sind:

1. Wasserstoff. 2. Wasser. 3. Ammoniak.

Abgeleitete Typen.

2. Von diesen Haupttypen abgeleitete Typen sind:

1. Chlorwasserstoff. 2. Schwefelwasserstoff. 3. Phosphorwasserstoff.

Multiple und gemischte Typen.

3. Von den Haupt- oder primären Typen leiten sich weiter ab die secundären und tertiären, überhaupt die multiplen Typen (s. condensirte Typen), endlich

4. Die gemischten Typen (s. Combinationstypen).

Hauptsätze der neueren Typentheorie.

Bevor wir auf die Typentheorie und die Erläuterung der obigen Typen näher eingehen, erscheint es für das Verständniss dieser höchst wichtig gewordenen Theorie, ohne deren Kenntniss kaum eine wissenschaftliche Abhandlung aus dem Gebiete der organischen Chemie mehr verstanden werden kann, unumgänglich nothwendig, auf die Hauptsätze des Systems, auf seine Abweichungen von den bisher gewöhnlichen Atomgewichten und die Begründung dieser Abweichungen Bezug zu nehmen. Diese Hauptsätze sind folgende:

1. Ein genaueres Studium der Volumenverhältnisse organischer flüchtiger Verbindungen hat ergeben, dass äquivalente Mengen

derselben gleiche Räume erfüllen, und dass der Raum, den ein Aequivalent einer organischen Verbindung in Dampfform einnimmt, 4 mal so gross ist, wie der von einem Aequivalent Sauerstoff erfüllte, dass mit anderen Worten das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen gleich, und zwar = 4 Vol. ist.

Das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen ist = 4 Vol.

2. Da die Typen Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. w. die Vergleichseinheiten für die organischen Verbindungen, und je das einfachste und Anfangsglied der Reihe sind, deren Charaktere sie typisch andeuten sollen, und da der Raum, welchen ein Aequivalent des einen Typus, des Ammoniaks, einnimmt = 4 Vol. ist, so werden alle Grundtypen auf solche Aequivalentgrössen bezogen, die = 4 Vol. sind.

Alle Typen werden auf eine solche Aequivalentgrösse bezogen, die 4 Vol. in Dampfgestalt entspricht.

Nun ist 1 Aeq. $H = 2$ Vol.
1 „ $HO = 2$ „
1 „ $NH_3 = 4$ „

Der Typus Wasserstoff wird daher = H_2, d. h. 2 Aequivalente Wasserstoff zu einem Molekül vereinigt, angenommen.

Unter der Bezeichnung Molekül versteht die Theorie die geringste Gewichtsmenge eines Elementes oder einer Verbindung, welche im freien Zustande existiren kann, und die bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt, Atom dagegen nennt man die kleinste chemisch-untheilbare Menge einer Substanz, die in Verbindungen auftritt. H = 1 Aeq. = 2 Vol. wäre daher ein Atom Wasserstoff, und die kleinste Menge von H, welche in einer Verbindung enthalten sein kann, — HH dagegen = 2 Aeq. = 4 Vol. die kleinste Menge Wasserstoff, die im freien Zustande existiren kann (vergl. Bd. I, 2 Aufl. S. 613: über Atom- und Molekulargewichte und weiter unten).

Atom und Molekül.

Der Typus Wasser muss aus demselben Grunde = H_2O_2 = 2 HO = 4 Vol. geschrieben werden, und entspricht demnach ebenfalls zwei zu einem Molekül vereinigten Aequivalenten. Dadurch werden alle Haupttypen auf ein gleiches räumliches Verhältniss von 4 Vol. gebracht:

H_2 = 4 Vol. H_2O_2 = 4 Vol. H_3N = 4 Vol.

Es sprechen auch noch andere Gründe dafür, Wasser, insofern es bei Umsetzungen organischer Verbindungen in Thätigkeit kommt, mit dem Wirkungswerth 18 = H_2O_2 auftretend anzunehmen. Nennt man nämlich Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen der Körper, die bei chemischen Wirkungen sich vertreten oder gleichwerthig sind, so muss man das organische Aequivalent des Wassers doppelt so gross annehmen, wie das gewöhnliche, man muss es = 18 setzen, denn die Erfahrung lehrt, dass wenn eine organische Verbindung durch Einwirkung von Sauerstoff Wasserstoff als Wasser verliert, oder auch wohl aufnimmt, dies stets in einem Gewichtverhältnisse geschieht, welches mindestens zwei Aequivalenten entspricht.

Gründe für die Verdoppelung des Aequivalentes des Wassers, sofern dasselbe bei Umsetzungen organischer Verbindungen als Factor auftritt.

So nehmen z. B. alle Alkohole bei ihrem Uebergang in Aldehyde 2 Aeq. Sauerstoff auf, und es treten dieselben als 2 Aeq. Wasser aus:

Alkohol				Aldehyd
$C_4 H_6 O_2 + 2 O$	=	$2 H O$	+	$C_4 H_4 O_2$
= 4 Vol.		= 4 Vol.		= 4 Vol.

Alkohol mit Schwefelsäure erhitzt giebt ölbildendes Gas und Wasser; er zerfällt in diese Stoffe.

Alkohol				Oelbildendes Gas
$C_4 H_6 O_2$	=	$H_2 O_2$	+	$C_4 H_4$
4 Vol.		4 Vol.		4 Vol.

Alkohol und Essigsäure geben Wasser und Essigäther.

Alkohol		Essigsäure				Essigäther
$C_4 H_6 O_2$	+	$C_4 H_4 O_4$	=	$H_2 O_2$	+	$C_8 H_8 O_4$
4 Vol.		4 Vol.		4 Vol.		4 Vol.

Gründe für die Verdoppelung des Aequivalents des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs und des Schwefels.

Aehnlich wie mit dem Wasser verhält es sich mit der Kohlensäure. Bereits im Eingange dieses Werkes wurde erwähnt, dass alle organischen Verbindungen eine paare Zahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, dass es keine organische Verbindung mit weniger wie 2 C gebe. Wenn dem so ist, so versteht es sich von selbst, dass wenn Kohlenstoff aus organischen Verbindungen austritt oder in selbe eintritt, dieses stets mit einem Wirkungswerth von mindestens 12 Gewthln. = 2 Aequivalenten geschehen wird.. Tritt er als Kohlensäure aus oder ein, so wird das Gewichtsverhältniss derselben $C_2 O_4 = 44$ entsprechen müssen, da sich mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff vier Aequivalente Sauerstoff zu Kohlensäure verbinden. Dieses ist nun in der That der Fall; die Kohlensäure tritt bei Umsetzungen organischer Körper stets mit einem Wirkungswerthe von mindestens 2 Aequivalenten = $C_2 O_4$ auf.

So zerfallen gewisse organische Säuren, wozu auch die Essigsäure gehört, beim Erhitzen ihrer neutralen Salze in Ketone (gewisse organische Verbindungen), Wasser und Kohlensäure:

2 Aeq. Essigsäure geben		Keton		Wasser		Kohlensäure
$2 (C_4 H_4 O_4)$	=	$C_6 H_6 O_2$	+	$H_2 O_2$	+	$C_2 O_4$.

Zucker zerfällt durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure:

$C_{12} H_{12} O_{12}$	=	$2 (C_4 H_6 O_2)$	+	$C_4 O_8$
Zucker		Alkohol		Kohlensäure.

Ist C_2 die geringste Menge bei organischen Umsetzungen in Wirkung tretenden Kohlenstoffs, ist demnach das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12 oder C_2, so muss das organische Aequivalent der Kohlensäure = 44 oder $C_2 O_4$ sein. Das Kohlenoxyd ist dann $C_2 O_2$, und O_2 die geringste Menge Sauerstoff, die sich mit Kohlenstoff zu vereinigen vermag. Tritt überdies Sauerstoff aus oder ein, so geschieht dieses stets zu mindestens 2 Aequivalenten, und es wurde im Eingange des Werkes schon hervorgehoben, dass alle gut studirten organischen Verbindungen in ihrer Formel eine paare Anzahl von Sauerstoffäquivalenten darbieten. O_2 repräsentirt also in organischen Verbindungen ein un-

theilbares Molekül oder, wenn man will, sein organisches Aequivalent, ebenso wie C_2 das organische Aequivalent des Kohlenstoffs darstellt.

Was für den Sauerstoff gilt, muss auch für den Schwefel gelten; in der That kennt man keine organische Verbindung, deren Aequivalent genau festgestellt ist, welche weniger wie zwei Aequivalente S und eine unpaare Zahl derselben enthielte. Wenn ferner Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff aus organischen Verbindungen aus- oder in selbe eintritt, so geschieht dieses stets zu mindestens zwei Aequivalenten.

Thiosinnamin zerfällt in Sinnamin und Schwefelwasserstoff:

$$\underset{\text{Thiosinnamin}}{C_8H_8N_2S_2} = \underset{\text{Sinnamin}}{C_8H_6N_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S_2}$$

Senföl spaltet sich bei Gegenwart von Wasser und einem Metalloxyd in Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

$$2\,\underbrace{(C_8H_5NS_2)}_{\text{Senföl}} + H_6O_6 = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin}} + C_2O_4 + H_4S_4$$

u. s. w.

Demnach wäre:

Das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12.

Das organische Aequivalent des Sauerstoffs = 16.

Das organische Aequivalent des Wassers = 18.

Das organische Aequivalent des Schwefels = 32, = S_2, das des Schwefelwasserstoffs daher 34, = H_2S_2, und jenes der Kohlensäure = 44 = C_2O_4, wenn H = 1 ist.

Diesen auch noch auf sonstige, namentlich physikalische Gründe, auf die wir sogleich zurückkommen, gestützten Folgerungen entsprechend werden die Aequivalentgewichte der Elemente und Verbindungen mehrfach anders angenommen, wie bisher in der anorganischen Chemie, und es ist namentlich, wenn H = 1 gesetzt wird,

$$\begin{aligned} Ɵ &= 12 = C_2 \\ \Theta &= 16 = O_2 \\ S &= 32 = S_2, \end{aligned}$$

wobei der durch das Symbol gezogene horizontale Strich das Doppeläquivalent andeutet, und es verbinden sich mit Θ, H_2 zu Wasser, mit S, H_2 zu Schwefelwasserstoff, mit Ɵ, Θ_2 zu Kohlensäure.

Wasser ist nach dieser Schreibweise $H_2\Theta$
Schwefelwasserstoff H_2S
Kohlensäure ƟΘ$_2$.

Physikalische Gründe für die Verdoppelung der Aequivalente von C, S und O

Den chemischen soeben entwickelten Gründen für die Verdoppelung der Aequivalente gewisser Elemente und ihrer Verbindungen stehen auch physikalische zur Seite, die sich aus der für die organische Chemie so wichtig gewordenen Volumtheorie ergeben (vgl. Bd. I, 2te Aufl. S. 612). Nach dieser Theorie, deren Hauptsatz bekanntlich dahin lautet, dass gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, sind die specifischen Gewichte gasförmiger Körper, d. h. die absoluten Gewichte gleicher Volumina derselben zu-

gleich auch ihre relativen Molekulargewichte. Gehen wir dabei von dem Wasserstoff als Einheit aus, so ist, wenn das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich = 1, O = 16, S = 32, N = 14, Cl = 35,5, Wasser = 9, Chlorwasserstoff = 18,25, Schwefelwasserstoff = 17 u. s. w. Dies will aber sagen, 1 Gewichtstheil H, 16 Gewichtstheile O, 32 Gewichtstheile S, 14 Gewichtstheile N, 35,5 Gewichtstheile Cl, 9 Gewichtstheile Wassergas, 18,25 Gewichtstheile Chlorwasserstoff, 17 Gewichtstheile Schwefelwasserstoff erfüllen gleiche Räume. H 1 und Cl 35,5 sind aber keineswegs die geringsten Gewichtsmengen dieser beiden Elemente, wenn sie in Verbindungen auftreten, denn in einem Molekül Chlorwasserstoff = 18,25 sind nur 0,5 H und 17,75 Cl enthalten, weniger aber wie 0,5 H und 17,75 Cl finden wir in keiner Wasserstoff- und Chlorverbindung; auf ähnliche Weise finden wir, dass die geringste Menge Sauerstoff in einer Verbindung 8, Kohlenstoff 6, Schwefel 16 und Stickstoff 7 Theile beträgt. Diese geringsten Gewichtsmengen der Elemente in Verbindungen bezeichnet man nun als Atomgewicht, und wir hätten demnach folgende Atomgewichte: H = 0,5, O = 8, C = 6, S = 16, N = 7, und als Molekulargewichte: H = 1, O = 16, C = 12, S = 32, Cl 35,5, N = 14, d. h. die Molekulargewichte für diese Elemente sind doppelt so gross, wie ihre Atomgewichte, ein Molekül derselben besteht im freien Zustande aus 2 Atomen. Erhöhen wir aber nun das Atomgewicht des Wasserstoffs auf 1, d. h. setzen wir es gleich seinem chemischen Aequivalente, so müssen natürlich auch alle übrigen Atomgewichte verdoppelt werden, und wir haben dann folgende Atom- und Molekulargewichte:

Atomgewicht	Molekulargewicht
H = 1	H = 2
O = 16	O = 32
S = 32	S = 64
N = 14	N = 28
Cl = 35,5	Cl = 71

u. s. w.

d. h. die Atomgewichte sind dann für die gegebenen Beispiele Zahlen, welche mit den aus chemischen Gründen abgeleiteten organischen Aequivalenten der betreffenden Elemente übereinstimmen. Aus chemischen Gründen haben wir O = 16 = Θ, S = 32 S̶, C = 12 = C̶ gesetzt, demnach dieselben Grössen. Der Typus Wasserstoff ist nun aber ein Molekül Wasserstoff HH = H_2, der Typus Wasser ist ein Molekül Wasser = H_2O_2, der Typus Schwefelwasserstoff ein Molekül Schwefelwasserstoff = H_2S_2, der Typus Ammoniak ein Molekül Ammoniak NH_3; für H_2O_2 schreibt man aber auch $H_2\Theta$, für H_2S_2 H_2S̶.

Die Typen werden demzufolge bei gleichem Werthe verschieden geschrieben; nach dem Gesagten bietet aber das Verständniss der verschiedenen Schreibweise und ihrer Bedeutung keine Schwierigkeit mehr dar.

Die Typen sind demnach folgende:

I. Grund- oder Haupttypen:

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

Nach neuerer Schreibweise $C = 12$, $\Theta = 16$.

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

II. Abgeleitete Typen.

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

Nach neuerer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$

Man sieht auf den ersten Blick, dass die abgeleiteten Typen aus den Grundtypen selbst schon durch Substitution entstehen.

HCl ist = HH, in dem 1 H durch Cl vertreten ist, H_2S_2 ist H_2O_2, in dem 2 O durch 2 S vertreten sind, und H_3P ist H_3N, in welchem an die Stelle des Stickstoffs der Phosphor getreten ist.

III. Multiple Typen.

Es werden darunter einfache Multipla der Grund- oder Haupttypen oder der abgeleiteten Typen verstanden; man nennt sie auch wohl secundäre und tertiäre Formen. Diese abgeleiteten multiplen Typen sind gleichzeitig condensirte, d. h.: Der Raum, welchen sie in Gasgestalt einnehmen, ist ebenfalls 4 mal so gross, wie der von 1 Aeq. O erfüllte.

1. Aus dem Typus Wasserstoff werden abgeleitet:

I.	II.	III.
Haupttypus	abgeleitete	Typen
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$
primäre	secundäre	tertiäre Form

2. Aus dem primären Typus Wasser leiten sich ab:

I.	II.	III.
Haupttypus	abgeleitete Typen	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$
primäre	secundäre	tertiäre Form

oder nach neuerer Schreibweise:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

3. Aus dem primären Typus Ammoniak leiten sich ab:

I.	II.	III.
Haupttypus	abgeleitete Typen	
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$
primäre	secundäre	tertiäre Form

In derselben Weise werden die multiplen Typen aus den abgeleiteten gebildet:

Haupttypus			Haupttypus		
I.	II.	III.	I.	II.	III.
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}S_6$
primäre	secundäre	tertiäre	primäre	secundäre	tertiäre Form

u. s. w.

IV. Gemischte oder Combinationstypen.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Typen zu einem Molekül und sind ebenfalls condensirte Typen. Die wichtigeren nun angenommenen sind:

Typus Wasserstoff-Wasser

$$\left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Typus Chlorwasserstoff-Wasser

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \;\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \;\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Typus Wasser-Schwefelwasserstoff

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \;\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\Theta \;\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}S$$

Typus-Wasser-Ammoniak

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \;\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\ \left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N \;\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

letzterer Typus wird auch als Typus Ammoniumoxydhydrat bezeichnet, und geschrieben

$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

und ist dann ein abgeleiteter Typus; er ist $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, in welchem 1 H durch das Radical Ammonium NH_4 vertreten ist.

Aus diesen Typen: Grundtypen, wie abgeleiteten, multiplen und gemischten werden nun die organischen Verbindungen in der Art abgeleitet, dass in letzteren der Wasserstoff des Typus ganz oder zum Theil durch organische Radicale, und in den Salzen der organischen Säuren durch Metalle vertreten ist. Dem entsprechend schreibt man auch ihre auch ihre Formeln als typische Formeln.

Typische Formeln.

Man kann dieses auch wohl so ausdrücken: Die organischen Verbindungen, oder besser ihre Moleküle können betrachtet werden als Wasserstoff-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefelwasserstoff-Moleküle u. s. w., in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale ersetzt ist.

Die organischen Radicale vertreten sonach in den Typen den Wasserstoff. In Bezug auf diese Vertretbarkeit aber werden die Radicale eingetheilt in:

Ein- und mehratomige Radicale.

1. Einatomige Radicale, d. h. solche, welche 1 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder was dasselbe ist, welche je 1 Aeq. H im Typus vertreten können.
2. Zweiatomige Radicale, solche, welche 2 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aeq. 2 Aeq. H im Typus vertritt.
3. Dreiatomige Radicale, solche, welche 3 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aequivalent 3 Aequivalente Wasserstoff im Typus vertritt.

Einatomige Radicale sind z. B. Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Phenyl $C_{12}H_5$, Amyl $C_{10}H_{11}$, Benzoyl $C_{14}H_5O_2$, Acetyl $C_4H_3O_2$, Cyan C_2N u. s. w.

Zweiatomig sind: Succinyl $C_8H_4O_4$, Salicyl $C_{14}H_4O_2$, Lactyl $C_6H_4O_2$, Aethylen C_4H_4 u. s. w.

Dreiatomig sind z. B. Citryl $C_{12}H_5O_8$, Glyceryl C_6H_5 (letzteres unter Umständen auch einatomig).

Um die Aequivalenz, oder wie man es auch wohl nennt, Atomigkeit der Radicale anzuzeigen, setzen einige Chemiker über oder neben die Formel der betreffenden Radicale so viele Kommastriche, als dieselben Aequivalente H vertreten, also

das einatom. Radical Aethyl C_4H_5 wird geschr. $C_4\overset{|}{H}_5$ oder C_4H_5'

das zweiatomige Succinyl $C_8H_4O_4$ „ „ $C_8\overset{||}{H}_4O_4$ „ $C_8H_4O_4''$

das dreiatomige Citryl $C_{12}H_5O_8$ „ „ $C_{12}\overset{|||}{H}_5O_8$ „ $C_{12}H_5O_8'''$

Erläuterung der Ableitung organischer Verbindungen aus den Typen durch Beispiele.

In welcher Weise nun nach diesen Prämissen die Formeln organischer Verbindungen typisch construirt werden, versinnlichen nachstehende Beispiele.

Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Aethylwasserstoff C_4H_5,H wird geschrieben . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}$

leitet sich demnach vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ab durch Substitution von 1 Aeq. H durch $\overset{\prime}{C_4}H_5$.

Aldehyd $C_4H_4O_2$ ist . . . . $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}$

d. h. ein Aeq. H vertreten durch $C_4\overset{\prime}{H_3}O_2$.

Keton $C_6H_6O_2$ ist . . . . $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\\overset{\prime}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}$

d. h. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ in welchem 1 Aeq. H durch $C_4\overset{\prime}{H_3}O_2$, Acetyl, und das andere durch $\overset{\prime}{C_2}H_3$: Methyl vertreten ist.

Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Alkohol $C_4H_6O_2$ kann betrachtet werden als . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$

d. h. als Typus Wasser primäre Form, in dem 1 Aeq. H durch das Radical Aethyl C_4H_5 vertreten ist.

Essigsäure $C_4H_4O_4$ ist typisch . . . . . . $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Essigsaures Kali $C_4H_3KO_4$, ... $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$

Essigäther $C_8H_8O_4$ . . . . $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\\overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ . . . . $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H_5}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Benzoësäureanhydrid $C_{28}H_{10}O_6$ . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H_5}O_2\\C_{14}\overset{\prime}{H_5}O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Aether $C_8H_{10}O_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\ \overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Milchsäureanhydrid $C_6H_4O_4$ . . . . $C_6\overset{\prime\prime}{H_4}O_2\}O_2$
d. h. es werden im Milchsäureanhydrid die beiden Aeq. H des Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ durch das zweiatomige Radical $C_6\overset{\prime\prime}{H_4}O_2$ substituirt gedacht.

Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Vom Typus Wasser, secundäre Form, leiten sich beispielsweise ab:

Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ . . . . $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Neutrales bernsteinsaures Kali $C_8H_4K_2O_8$, $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4\\ K_2\end{matrix}\right\}O_4$

Saures bernsteinsaures Kali $C_8H_5KO_8$, . . $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4\\ HK\end{matrix}\right\}O_4$

Aethylenalkohol $C_4H_6O_4$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Vom Typus Wasser, tertiäre Form:

Citronensäure $C_{12}H_8O_{14}$ . . . . $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_8\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Cyanursäure $C_6H_3N_3O_6$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}N_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Glycerin $C_6H_8O_6$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Typus Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right|$ und Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S_2$

Benzoylchlorür $C_{14}H_5O_2, Cl$ . . . . $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H_5}O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$

Mercaptan $C_4H_6S_2$ . . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\ H\end{matrix}\right\}S_2$

Thiacetsäure . . . . $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\ H\end{matrix}\right\}S_2$

u. s. w.

Typus Ammoniak $\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$

Aethylamin C_4H_7N . . . . $\left.\begin{array}{r}C_4\overset{\prime}{H}_5\\H\\H\end{array}\right\}N$

Diäthylamin $C_8H_{11}N$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_4\overset{\prime}{H}_5\\C_4\overset{\prime}{H}_5\\H\end{array}\right\}N$

Triäthylamin $C_{12}H_{15}N$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_4\overset{\prime}{H}_5\\C_4\overset{\prime}{H}_5\\C_4\overset{\prime}{H}_5\end{array}\right\}N$

Benzamid $C_{14}H_7NO_2$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\H\\H\end{array}\right\}N$

Phenylbenzamid $C_{26}H_{11}NO_2$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\C_{12}\overset{\prime}{H}_5\\H\end{array}\right\}N$

Typus Ammoniak $\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ und $\left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$

Succinamid $C_8H_8N_2O_4$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$

Citramid $C_{12}H_{11}N_3O_8$ . . . . $\left.\begin{array}{r}C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{H}_5O_8\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$

Typus Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{array}{l}NH_4\\H\end{array}\right\}O_2$

Dieser Typus wird als ein aus den Typen Wasser und Ammoniak durch Vereinigung zu einem Molekül entstandener gemischter Typus auch geschrieben:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O_2$$

Teträthyliumoxydhydrat $C_{16}H_{21}NO_2$ . . . $\left.\begin{array}{r}N(C_4\overset{\prime}{H}_5)_4\\H\end{array}\right\}O_2$

Succinaminsäure $C_8H_7NO_6$ . . . . . . $\left.\begin{array}{r}NH_2(C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4)\\H\end{array}\right\}O_2$

Die Formeln dieser beiden Verbindungen können auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Teträthyliumoxydhydrat Succinaminsäure

Diese Beispiele werden genügen, um den Gesichtspunkt, von welchem aus die Typentheorie die organischen Verbindungen auffasst, zu erläutern, und von den typischen Formeln einen Begriff zu geben. Dass wir die dem Typus angehörenden Elemente roth drucken, geschieht in diesem für Anfänger bestimmten Lehrbuche nur aus dem Grunde, um den Typus in den abgeleiteten Verbindungen recht deutlich hervortreten zu lassen, und namentlich um zu versinnlichen, was darin von dem Typus übrig bleibt. Zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes in der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und nach der Typentheorie dienen nachstehende Beispiele:

Beispiele zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und Typentheorie.

Radicaltheorie		Typentheorie
$(C_4H_5)O, HO$ Aethyloxydhydrat	Alkohol	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
$(C_4H_3O_2)O, HO$ Essigsäurehydrat	Essigsäure	$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
$(C_4H_3O_2)O, KO$	Essigsaures Kali	$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$
$(C_4H_3O_2)O, (C_4H_5)O$ Essigsaures Aethyloxyd	Essigäther	$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$
$(C_8H_4O_4)O_2, 2\,HO$ Bernsteinsäurehydrat	Bernsteinsäure	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$
$(C_8H_4O_4)O_2, 2\,KO$	Neutrales bernsteinsaures Kali	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_4$
$(C_8H_4O_2)O_2, KO, HO$	Saures bernsteinsaures Kali	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H\;K \end{matrix}\right\} O_4$

Mercaptan

$(C_4H_5)S, HS$ — Aethylsulfhydrat — $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4H_5} \\ H \end{matrix}\right\} S_2$

Benzamid

$(C_{14}H_5O_2), H_2N$ — Benzoyl-Amid — $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_{14}H_5O_2} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Die Formeln der Radicaltheorie sind dualistisch.

Während sonach die Formeln organischer Verbindungen nach der Radicaltheorie dualistisch im Sinne der Formeln der anorganischen Verbindungen sind, indem man, um sie mit letzteren vollkommen identisch zu machen, nichts weiter nöthig hat, als an die Stelle der organischen Radicale anorganische zu setzen, z. B.:

$(C_4H_5)O, HO$ = Aethyloxydhydrat
$(K)O, HO$ = Kalihydrat
$(C_4H_5)S, HS$ = Aethylsulfhydrat
$(K)S, HS$ = Kaliumsulfhydrat
$(C_4H_3O_2), O, HO$ = Essigsäurehydrat
$(S)O_3, HO$ = Schwefelsäurehydrat

Die Formeln der Typentheorie sind unitär.

sind die Formeln der Typentheorie unitäre, d. h. abgeleitet von einer Vergleichseinheit: dem Typus, und führen sie die organischen Verbindungen nicht auf zwei oder mehrere mit einander verbundene nähere Bestandtheile zurück, sondern repräsentiren ein Ganzes.

Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, dass die typischen Formeln nicht die factische Lagerung der Atome wiedergeben sollen, denn diese thatsächlich festzustellen, ist, wie bereits oben bemerkt, nicht möglich, sondern nur ein einfacherer und in vielen Fällen naturgemässerer Ausdruck für die Metamorphosen sein sollen, deren eine organische Verbindung fähig ist, sie bezeichnen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen der organischen Verbindungen. Der Typus ist die Vergleichseinheit für alle organischen Verbindungen, welche analoges Verhalten zeigen wie er, oder welche das Product analoger Umsetzungen sind.

Die Formel

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_4H_5} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

für den Alkohol sagt also, dass $\overset{I}{C_4}H_5$ durch andere einatomige Radicale, dass H ebenfalls durch $\overset{I}{C_4}H_5$ oder andere Alkoholradicale oder Metalle, dass endlich O_2 durch S ersetzbar ist, und so fort in ähnlicher Weise müssen auch die typischen Formeln anderer Verbindungen gedeutet werden.

Einfluss der Typentheorie auf die anorganische Chemie.

Wir haben bereits weiter oben erwähnt, dass die Durchführung des unitären Systems in der organischen Chemie nicht ohne Rückwirkung auf die anorganische Chemie bleiben konnte. Anorganische Verbindungen gehen nämlich nicht selten in die Zusammensetzung organischer Verbin-

Rückwirkung derselben auf die Formel gewisser anorganischer Verbindungen.

dungen ein, und es ist klar, dass wenn Metalle, wenn Metalloxyde, wenn anorganische Säuren Bestandtheile organischer Verbindungen bilden, die Deutung derartiger Verbindungen vom Standpunkt der Radicaltheorie sich in der Regel ohne besondere Schwierigkeit bewerkstelligen lässt; sollen dieselben aber durch typische Formeln ausgedrückt werden, so kann dieses nur unter der Voraussetzung geschehen, dass die Principien, welche der Typentheorie zu Grunde liegen, auch auf die anorganischen Verbindungen selbst ausgedehnt werden. Dieses erscheint insbesondere bei den Salzen und bei den Säuren nothwendig.

Nach der Radicaltheorie sind die Salze, insofern sie Sauerstoffsalze sind (vergl. Bd. I, S. 381), Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Metalloxyden. Nach der Typentheorie aber sind die Salze organischer Säuren mit anorganischer Basis nicht Verbindungen der ersteren mit Metalloxyden, sondern der basische Wasserstoff der Säuren ist durch Metalle vertreten.

Theorie der ein- und mehrbasischen Säuren.

Einbasische organische Säuren sind solche, die nur 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische aber solche, welche mehr wie 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure. Ihre typische Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Ihre Salze haben, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$$

es ist in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten, während nach der Radicaltheorie die Formel der essigsauren Salze, wenn M ein beliebiges Metall bedeutet, $(C_4H_3O_2)O, MO$ ist.

Eine zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure. Ihre typische Formel ist

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

sie enthält demnach zwei durch Metalle vertretbare Aequivalente Wasserstoff; je nachdem beide Aequivalente, oder nur eines durch Metalle vertreten werden, bilden sich aus ihr zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure.

Ihre neutralen Salze enthalten an der Stelle von 2 Aeq. H 2 Aeq. Metall.

Ihre sauren Salze enthalten 1 Aeq. Metall und noch 1 Aeq. vertretbaren H:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ CaH \end{matrix}\right\} O_4$$

Neutraler bernsteinsaurer Kalk. Saurer bernsteinsaurer Kalk.

Die Radicaltheorie schreibt diese beiden Salze:

$(C_8H_4O_4)O_2,\ 2\,CaO$ und $(C_8H_4O_4)O_2, CaO, HO$.

Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Ihre typische Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H_5}O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6$$

sie enthält also 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren H. Je nachdem 3, 2 oder 1 Aeq. durch Metalle wirklich vertreten sind, entstehen 3 Reihen von Salzen: 1. neutrale, 2. saure erster Ordnung und 3. saure zweiter Ordnung:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H_5}O_8 \\ M_3 \end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H_5}O_8 \\ H\,M_2 \end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}\overset{III}{H_5}O_8 \\ H_2\,M \end{matrix}\right\}O_6$$

Neutrales Salz. Erstes saures Salz. Zweites saures Salz.

In der That bildet die Citronensäure diese drei Reihen von Salzen, die nach der Radicaltheorie geschrieben werden:

$$(C_{12}H_5O_8)O_3 \,.\, 3\,MO$$
$$(C_{12}H_5O_8)O_3 \,.\, 2\,MO, HO$$
$$(C_{12}H_5O_8)O_3 \,.\, MO, 2\,HO$$

Es ist nach der Typentheorie eine aus ihr nothwendig folgende Consequenz, alle Säuren, die saure Salze bilden, als mehrbasische zu betrachten, und je nach der Zahl durch Metalle vertretbarer Aequivalente Wasserstoff von den Typen

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6$$

u. s. w. abzuleiten.

Verdoppelung der Formel der Schwefel- und Kohlensäure.

Indem die Typentheorie diese Betrachtungsweise auf die anorganischen Säuren ausdehnte, mussten die Formeln aller derjenigen anorganischen Säuren, welche bis dahin für einbasisch gehalten wurden, aber zwei Reihen von Salzen bilden: neutrale und saure, eine Aenderung erleiden, sie mussten im Sinne der Radicaltheorie eine Verdoppelung erfahren.

Die Schwefelsäure ist dann nicht SO_3, HO sondern $S_2O_6, 2\,HO$

Die Kohlensäure „ „ „ CO_2, HO „ $C_2O_4, 2\,HO$,

was übrigens die Typentheorie schon aus dem organischen Aequivalent des Schwefels $= 32$, und dem des Kohlenstoffs $= 12$ folgern musste.

Um diese Anschauungsweise aber in typischen Formeln auszudrücken, war man genöthigt, auch in den anorganischen Säuren Radicale anzunehmen, die in den Typen den typischen Wasserstoff vertreten.

So nimmt man in der Salpetersäure das Radical Nitroyl: $\overset{I}{N}O_4$, in der salpetrigen Säure das Radical $\overset{I}{N}O_2$, in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical Sulfuryl: $\overset{II}{S_2}O_4$, in der dreibasischen Phosphorsäure das dreiatomige Radical Phosphoryl: $\overset{III}{P}O_2$, in der Kohlensäure das zweiatomige Radical Carbonyl: $\overset{II}{C_2}O_2$, an.

Nachstehend geben wir die typischen Formen einiger anorganischer Säuren:

$$\text{Typus } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O_4\\\overset{\prime}{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime}{O}_2\end{matrix}\right\}O_2$
Salpetersäure	Salpetersäure-anhydrid	Salpetrige Säure	Schwefelsäure-anhydrid	Kohlensäure-anhydrid

Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime}{O}_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$
	Schwefelsäure	Kohlensäure		Dreibasische Phosphorsäure

Die Salze leiten sich aus diesen typischen Formeln von selbst ab.

Bezüglich der Formeln anderer anorganischer Säuren herrscht Verschiedenheit der Ansichten. So geben die Einen der **schwefeligen Säure** die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}S_2\overset{\prime\prime}{O}_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

und nehmen darin das Radical S_2O_2, sonach ein sauerstoffärmeres wie das der Schwefelsäure an, während Andere diese Säure von dem gemischten Typus:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right. \quad \text{ableiten, und sie schreiben} \quad \left.\begin{matrix}H\\S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Wasserstoff-Wasser.

Die **unterschwefelige Säure** wird von Einigen abgeleitet von dem gemischten Typus:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2\end{matrix}\right. \quad \text{und wird geschrieben} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}S_2\end{matrix}$$

Die **Borsäure** wird geschrieben $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Bo}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, während einige Chemiker die Formeln der Meta- und Phosphorsäure sich wie folgt typisch zurechtlegen:

Metaphosphorsäure		Pyrophosphorsäure	Typus
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}O_2\\\overset{\prime\prime\prime}{P}O_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$	$\left.\begin{matrix}H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_{10}$

Es ist in der That gelungen, die Atomcomplexe Sulfuryl: S_2O_4, Carbonyl: C_2O_2, Nitroyl: NO_4, in andere Verbindungen überzutragen, und damit eine Berechtigung für ihre Annahme zu gewinnen; so kann z. B. die Sulfaminsäure geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} NH_2(\overset{''}{S_2}O_4) \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{''}{S_2}O_4 \end{matrix}\right\}N \\ H\}O_2 \end{matrix} \qquad \text{Typus} \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \end{matrix}$$

die Carbaminsäure:

$$\left.\begin{matrix} NH_2(\overset{''}{C_2}O_2) \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{''}{C_2}O_2 \end{matrix}\right\}N \\ H\}O_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \end{matrix}$$

für welche Formeln auch die Bildungsweise dieser Verbindungen spricht, allein in anderen Fällen ist die Annahme derartiger Radicale in anorganischen Säuren bis jetzt noch rein hypothetisch, und nur als eine auf anorganische Verbindungen übergreifende Consequenz der Typentheorie zu betrachten. Diese Consequenz macht auch andere Aenderungen in den Atomgewichten nöthig.

...nstige ...nderungen der ...omgewichte ... Consequenz der ...nahme ...r Typentheorie.

Nach der Radicaltheorie z. B. ist Kalihydrat und Kaliumoxyd:

$$\underset{\text{Kalihydrat}}{KO, HO} \quad \underset{\text{Kali}}{KO} \quad \text{nach der Typentheorie} \quad \underset{\text{Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O_2} \quad \underset{\text{Kali}}{\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}O_2}$$

es wäre sonach im freien Kali doppelt so viel Kalium enthalten, wie im Kalihydrat, oder es wäre auch hier zwischen Molekül und Atom zu unterscheiden, ein Molekül Kalium wäre $K_2 = 78{,}4$, ein Atom $K = 39{,}2$. Es würde uns zu weit führen, auf die Gründe, auf die sich die Berechtigung derartiger Annahmen stützen soll, näher einzugehen. Wo bei organischen und anorganischen flüchtigen Verbindungen eine derartige Verdoppelung des Aequivalentes nach der Typentheorie eintritt, stützt sich dieses meist auf die Volumverhältnisse der Verbindungen.

Nach der Radicaltheorie ist:

$$\underset{}{\overset{\text{Alkohol}}{(C_4H_5)O, HO}} \qquad \overset{\text{Aether}}{(C_4H_5)O}$$

Nach der Typentheorie aber:

$$\overset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_4}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2} \qquad \overset{\text{Aether}}{\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_4}H_5 \\ \overset{'}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\}O_2} = C_8H_{10}O_2$$

Da man Grund hat anzunehmen, dass das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen $= 4$ Vol. sei, so rechtfertigt sich die Verdoppe-

lung der Formel des Aethers unter anderen Gründen auch dadurch, dass das Aequivalentvolumen des Alkohols in der That = 4 Vol. ist, jenes des Aethers mit der Formel C_4H_5O aber = 2 Vol. mit der Formel $C_8H_{10}O_2$ aber natürlich auch = 4 Vol.

Aehnlich verhält es sich mit den wasserfreien einbasischen Säuren, z. B. der Essigsäure:

Nach der Radicaltheorie ist:

Essigsäurehydrat	Essigsäureanhydrid
$(C_4H_3O_2)O, HO$	$(C_4H_3O_2)O$
= 4 Vol.	= 2 Vol.

Nach der Typentheorie aber:

Essigsäurehydrat	Essigsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 = C_8H_6O_6$
= 4 Vol.	= 4 Vol.

In der neuesten Zeit hat man den Versuch gemacht, die Typen aus der Natur der Elemente selbst abzuleiten, indem man dabei von dem Satze ausging, dass die Zahl der mit einem Atom eines Elementes oder Radicals verbundenen Atome anderer Elemente oder Radicale abhängig sei von der „Basicität“ oder Verwandtschaftsgrösse der Bestandtheile.

Versuch, die Typen aus der Natur der Elemente abzuleiten.

Von diesem Gesichtspunkte aus zerfallen die Elemente in:

Ein- und mehratomige Elemente.

1. Einatomige, wie z. B. $\overset{\prime}{H}, \overset{\prime}{Cl}, \overset{\prime}{Br}, \overset{\prime}{J}, \overset{\prime}{K}$
2. Zweiatomige, „ „ $\overset{\prime\prime}{\Theta}, \overset{\prime\prime}{S}, \overset{\prime\prime}{Se}$
3. Dreiatomige, „ „ $\overset{\prime\prime\prime}{N}, \overset{\prime\prime\prime}{P}, \overset{\prime\prime\prime}{As}$
4. Vieratomige, „ „ $\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}$

Das heisst ein Atom $\overset{\prime}{H}, \overset{\prime}{Cl}, \overset{\prime}{Br}, \overset{\prime}{J}, \overset{\prime}{K}$ verbindet sich mit je einem Atom eines anderen einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{\prime\prime}{\Theta}, \overset{\prime\prime}{S}$ u. s. w. mit je zwei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals,

ein Atom $\overset{\prime\prime\prime}{N}, \overset{\prime\prime\prime}{P}, \overset{\prime\prime\prime}{As}$ mit je drei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals,

ein Atom $\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}$ mit je vier Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals.

Zum Beispiel:

1.	$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{H}$ Wasserstoff	$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{Br}$ Bromwasserstoff	$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{Cl}$ Chlorwasserstoff	$\overset{\prime}{H}\overset{\prime}{J}$ Jodwasserstoff
2.	$\overset{\prime\prime}{\Theta}\overset{\prime}{H}_2$ Wasser	$\overset{\prime\prime}{S}\overset{\prime}{H}_2$ Schwefelwasserstoff		$\overset{\prime\prime}{\Theta}\overset{\prime}{K}_2$ Kaliumoxyd
3.	$\overset{\prime\prime\prime}{N}\overset{\prime}{H}_3$ Ammoniak	$\overset{\prime\prime\prime}{P}\overset{\prime}{H}_3$ Phosphorwasserstoff		$\overset{\prime\prime\prime}{As}\overset{\prime}{Cl}_3$ Chlorarsen
4.	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\overset{\prime}{H}_4$ Sumpfgas	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\overset{\prime\prime}{\Theta}_2$ Kohlensäure	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\overset{\prime\prime}{\Theta}\overset{\prime}{Cl}_2$ Carbonylchlorür	$\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\overset{\prime\prime\prime}{N}\overset{\prime}{H}$ Cyanwasserstoff

eorie von kulé.

Hieraus ergeben sich die Haupttypen:

I.	II.	III.
HH	OH_2	NH_3

Ferner die abgeleiteten:

HCl	SH_2	PH_3

Durch Vereinigung mehrerer Moleküle der Typen entstehen die multiplen und die gemischten Typen:

$$\left\{\begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} H \\ \{H \end{matrix} O \atop \begin{matrix} \{H \\ H \end{matrix} O \qquad \left\{\begin{matrix} HCl \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} O .$$

Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen findet nur dann statt, wenn durch Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 At. H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle der Typen zusammenankern, z. B.:

Typus	Schwefelsäure	Typus	Carbamid
$\begin{matrix} H \\ \{H \end{matrix} O$ $\begin{matrix} \{H \\ H \end{matrix} O$	$\begin{matrix} H \\ \overset{\shortparallel}{S}\Theta_2 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \{H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \overset{\shortparallel}{C}\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$

Ein zweiatomiges Radical kann aber auch zwei H in einem Molekül des Typus ersetzen; z. B.:

Typus	Schwefelsäureanhydrid
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	$\overset{\shortparallel}{S}\Theta_2 O$

Ein dreiatomiges Radical hält drei Moleküle der Typen zusammen:

Typus	Phosphorsäure	Glycerin
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$
$\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O\right.$	$\overset{\shortparallel\shortmid}{P}\Theta\, O$	$\overset{\shortparallel\shortmid}{C_3}H_5\, O$
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	$H\, O$	$H\, O$

oder was dasselbe ist $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel\shortmid}{P}\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ und $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel\shortmid}{C_3}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$,

ein dreiatomiges Radical kann aber auch drei Atome H in 2 Molekülen ersetzen; z B.:

Typus	Metaphosphorsäure		
$\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O\right.$ $\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O\right.$	$\overset{\shortparallel\shortmid}{P}\Theta\, O$ $H\, O$	oder	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel\shortmid}{P}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Ein **mehratomiges Radical** kann endlich, **indem es öfter in die Atomgruppe eintritt, eine grössere Anzahl von Molekülen** der Typen vereinigen; z. B.:

Tyyus	Diäthylenalkohol	Typus	Pyro-Phosphorsäure
$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta_2} H_4 \\ \overset{''}{\Theta_2} H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} H_5 \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_5$	$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}\Theta \\ \overset{'''}{P}\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$

In ähnlicher Weise können auch **mehrere Moleküle verschiedener Typen** durch **mehratomige Radicale** zusammengehalten werden; z. B.:

Typus	Schweflige Säure	Typus	Unterschweflige Säure
$\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \Theta \\ H \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S}\Theta_2 \\ H \end{matrix}\ O$	$\begin{matrix} H\ O \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. S \\ H \end{matrix}$	$\begin{matrix} H\ O \\ \overset{''}{S}\Theta_2 \\ H \end{matrix}\ S$

u. s. w.

Die Grundidee dieser Ansichten ist, **dass durch Eintritt mehratomiger Radicale eine grössere Anzahl vorher getrennter Moleküle zu einem untheilbaren Molekül vereinigt werden kann.**

Die Typentheorie nach allen Seiten kritisch zu beleuchten, kann nicht die Aufgabe eines Elementarlehrbuches sein, für uns muss es genügen, darauf hinzuweisen, dass selbe, obgleich es ihr eben so wenig gelungen ist, wie der Radicaltheorie, alle organischen Verbindungen in das System einzureihen, in der organischen Chemie von Tag zu Tag mehr Boden gewinnt.

Auffassung der wechselseitigen Zersetzung durch die Typentheorie.

Auf welche Weise sie den bei organischen Substanzen häufigsten Modus chemischer Wirkungen: die **wechselseitige Zersetzung**, anschaulich macht, zeigen nachstehende Beispiele:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ C_4\overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_2;$$

Kaliumäthylat — Chloräthyl — Chlorkalium — Aether

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_3O_2 \\ C_4\overset{'}{H}_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Essigsaures Kali — Chloracetyl — Chlorkalium — Essigsäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{'}{H}_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{'}{H}_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Chlorbenzoyl — Ammoniak — Salzsäure — Benzamid

Schematisch:

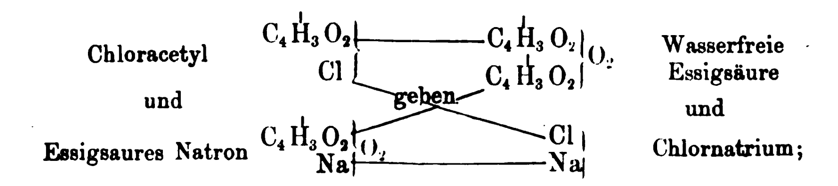
Kaliumäthylat	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ C_4\overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_2$	Aether
und	geben		und
Chloräthyl	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$	Chlorkalium

Theoretische und praktische Wichtigkeit der Typentheorie.

Man mag über die Berechtigung dieser Theorie zur Herrschaft denken wie man will, so lässt sich doch nicht läugnen, dass ihre Grundideen für die Entwickelung der organischen Chemie sich in hohem Grade fruchtbringend erwiesen haben. Die Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen gehört zu den wichtigsten der Neuzeit, und ist selbst der Grundstein für den Aufbau des Systems geworden, ebenso ist die Darstellung der wasserfreien Säuren, der gemischten Aether, sowie die künstliche Gewinnung gewisser organischer Verbindungen durch die Typentheorie ermöglicht worden.

Ammoniakbasen, Anhydride, gemischte Aether.

Wenn das Essigsäurehydrat wirklich $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, d. h. Wasser ist, in welchem 1 Aeq. H durch das einatomige Säureradical Acetyl: $C_4H_3O_2$ ersetzt ist, so kann aus dem Essigsäurehydrat durch blossen Austritt von Wasser die wasserfreie Essigsäure nicht gebildet werden, da dann das Essigsäurehydrat nur 1 Aeq. typischen oder ersetzbaren Wasserstoff enthält, somit nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ zu vereinigen. In der That gelang es bis dahin nicht, durch Austritt von Wasser aus dem Essigsäurehydrat wasserfreie Essigsäure darzustellen. Aber wenn es gelänge, so schloss man weiter, das vertretbare Aeq. H im Essigsäurehydrat durch das Säureradical $C_4H_3O_2$: Acetyl, zu ersetzen, so hätte man dann eine Verbindung die Essigsäure wäre, ohne vertretbaren Wasserstoff, somit keine Säure mehr, sondern ein Anhydrid: wasserfreie Essigsäure, und zwar zwei Atome zu einem Molekül vereinigt, d. h. mit einem doppelt so grossen Atomgewicht als bisher für die wasserfreie Essigsäure hypothetisch angenommen war. Indem man die Chlorverbindungen der einbasischen Säureradicale darstellen lernte, gewann man dadurch ein Mittel, eine derartige Vertretung des typischen Wasserstoffs in dem Essigsäurehydrat und anderen einbasischen Säurehydraten durch Säureradicale zu versuchen. Chloracetyl z. B. und essigsaures Natron konnte sich dann möglicher Weise zu Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, d. h. zu Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, umsetzen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, ja noch mehr, es zeigte sich, dass der typische Wasserstoff in einbasischen Säuren auch durch andere Säureradicale vertreten werden könne, wodurch die sogenannten gemischten wasserfreien organischen Säuren entstehen.



$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H}_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\ Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\ C_4\overset{\prime}{H}_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\ Na\end{matrix}\right\}$$

Chloracetyl | Benzoësaures Natron | Essig-Benzoësäure | Chlornatrium;

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\ C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\ K\end{matrix}\right\}$$

Chlorbenzoyl | Valeriansaures Kali | Valerian-Benzoësäure | Chlorkalium;

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\ C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\ Na\end{matrix}\right\}$$

Chlorbenzoyl | Benzoësaures Natron | Wasserfreie Benzoësäure | Chlornatrium

u. s. w.

Mehratomige Alkohole.

Der Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4^{\prime}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ kann betrachtet werden als Wasser, in welchem 1 Aeq. typischer Wasserstoff durch das einatomige Radical Aethyl $C_4^{\prime}H_5$ ersetzt ist. Wäre es nun nicht möglich, fragte man sich, Alkohole darzustellen, die auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ bezogen werden müssen, und in welchen 2 Aeq. des typischen Wasserstoffs durch ein zweiatomiges Alkoholradical ersetzt wären? In dem Kohlenwasserstoffe $C_4^{\prime\prime}H_4$ = Aethylen erkannte man ein zweiatomiges Radical, und es gelang, dasselbe in den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ einzuführen, und so einen mehratomigen Alkohol darzustellen: den Aethylenalkohol. Die Reactionen, durch die dies gelang, sind nachstehende:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_4^{\prime\prime}H_4\\ J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H}_3O_2)_2\\ Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H}_3O_2)_2\\ C_4^{\prime\prime}H_4\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Ag_2\\ J_2\end{matrix}\right\}$$

Jodäthylen | 2 Aeq. essigsaures Silber | Essigsaurer Aethylenäther | 2 Aeq. Jodsilber

II.

$$\left.\begin{matrix}(C_4^{\prime}H_3O_2)_2\\ C_4^{\prime\prime}H_4\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}K_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4^{\prime\prime}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H}_3O_2)_2\\ K_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Essigsaurer Aethylalkohol. | 2 Aeq. Kalihydrat | Aethylenalkohol | 2 Aeq. essigsaures Kali

Das Glycerin oder Oelsüss, ein bei der Verseifung der Fette auftretender, süss schmeckender neutraler Körper, dessen empirische Formel $C_6H_8O_6$ ist, war seiner Constitution nach lange unbekannt, und die Versuche, aus seinem Verhalten eine rationelle Formel im Sinne der Radicaltheorie zu entwickeln, blieben ohne entscheidenden Erfolg. Nachdem die Typentheorie sich mehr und mehr ausgebildet hatte, und die mehratomigen Radicale angenommen waren, stellte man die Vermuthung auf, es könne das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol sein, wie der Aethylenalkohol

ein zweiatomiger ist. Möglicher Weise wäre die rationelle Formel des Glycerins vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abzuleiten, indem im Typus 3 H durch das dreiatomige Radical $\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5$, welches wir Glyceryl nennen wollen, ersetzt wären, sonach $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6$. Es gelang, die Bromverbindung dieses Radicals wirklich darzustellen: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}$, und damit war ein Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Glycerins und für die Verificirung obiger rationeller Formel gewonnen. Von den betreffenden theoretischen Voraussetzungen ausgehend, gelang es in der That, das Glycerin künstlich darzustellen, und zwar durch folgende Reactionen:

I.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}Ag_3\\Br_3\end{matrix}\right\}$$

Brom-glyceryl — 3 Aeq. essigsaures Silber — Essigsaures Glycerin (Triacetin) — 3 Aeq. Bromsilber

II.

$$\left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}Ba_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\Ba_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Essigsaures Glycerin (Triacetin). — 3 Aeq. Barythydrat — Glycerin — 3 Aeq. essigs. Baryt.

Geschichtliches zu den Theorien.

Geschichtliches zu den Theorien über Constitution organischer Verbindungen. — Als die eigentlichen Begründer der Radicaltheorie sind Liebig und Wöhler, sowie die Schulen dieser beiden berühmten Chemiker zu betrachten; wenngleich lange vor ihnen schon Lavoisier und Berzelius den Gedanken ausgesprochen hatten, dass die organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, die anorganischen dagegen einfache enthielten, so war es doch den obengenannten deutschen Chemikern und ihren zahlreichen Schülern vorbehalten, für die Existenz übertragbarer und sich den Elementen ähnlich verhaltender Atomcomplexe wissenschaftliche Beweise beizubringen. An der weiteren Ausbildung der Theorie durch Speculation und Experiment bethätigten sich insbesondere Frankland, Kolbe und Löwig. (Isolirung der Radicale, gepaarte Radicale, metallhaltige Radicale.)

Die Lehre von der Substitution, von Laurent und Dumas aufgestellt und durch zahlreiche Untersuchungen constatirt, führte zur Theorie der Typen von Dumas und zur Kerntheorie Laurents. Die Begründer der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt sind Ch. Gerhardt und Williamson. Auf die Untersuchungen von W. A. Hofmann, A. Wurtz und ihre eigenen, sowie jene anderer namentlich französischer Chemiker fussend, sprachen sie den Grundgedanken der Theorie zuerst in

bestimmter Weise aus, und führten ihn zu einem consequenten Systeme durch. Für die Verpflanzung desselben auf deutschen Boden sind namentlich Limpricht und Kekulé thätig gewesen.

Homologe und heterologe Reihen.

Homologie.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch *n* mal C_2H_2 unterscheiden, und zwar in der Art, dass von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende C_2H_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_nO_4$, nämlich:

Ameisensäure	=	$C_2H_2O_4$
Essigsäure	=	$C_4H_4O_4$
Propionsäure	=	$C_6H_6O_4$
Buttersäure	=	$C_8H_8O_4$
Valeriansäure	=	$C_{10}H_{10}O_4$
Capronsäure	=	$C_{12}H_{12}O_4$
Oenanthylsäure	=	$C_{14}H_{14}O_4$
	etc.	etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:

Methylamin	=	C_2H_5N
Aethylamin	=	C_4H_7N
Propylamin	=	C_6H_9N
Butylamin	=	$C_8H_{11}N$
Amylamin	=	$C_{10}H_{13}N$
—		—
Caprylamin	=	$C_{16}H_{19}N$

und viele andere.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen Typus und chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren, dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höchsten Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei dieser homologen Reihe lässt sich die Regelmässigkeit in der Abschwächung der Eigenschaften mit Erhöhung des C_nH_n-Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten

Gliede, beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapacität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nicht flüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest, bei den letzteren steigt aber mit dem $C_n H_n$-Factor auch der Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zersetzungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie, gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:

$C_4H_6O_2 + 2O = C_4H_4O_2 + 2HO$; $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_4O_4$
Aethylalkohol, Aldehyd; Aldehyd, Essigsäure

$C_6H_8O_2 + 2O = C_6H_6O_2 + 2HO$; $C_6H_6O_2 + 2O = C_6H_6O_4$
Propylalkohol, Propylaldehyd; Propylaldehyd, Propionsäure

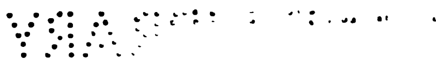
$C_8H_{10}O_2 + 2O = C_8H_8O_2 + 2HO$; $C_8H_8O_2 + 2O = C_8H_8O_4$
Butylalkohol, Butylaldehyd; Butylaldehyd, Buttersäure

$C_{10}H_{12}O_2 + 2O = C_{10}H_{10}O_2 + 2HO$; $C_{10}H_{10}O_2 + 2O = C_{10}H_{10}O_4$
Amylalkohol, Valeraldehyd; Valeraldehyd, Valeriansäure

u. s. w.

Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und obigen Säuren sind in ihrer gegenseitigen Beziehung nicht homolog, es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten heterologen oder genetischen Reihen. In obenstehendem Schema sind Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, — Aldehyd, Propyl-, Butyl- und Valeralaldehyd, — endlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure einander homolog, dagegen Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure, — Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure, — Butylalkohol, Butylaldehyd und Buttersäure, — Amylalkohol endlich, Valeraldehyd und Valeriansäure bilden je eine heterologe Reihe.

Wir werden weiter unten die hohe Bedeutung der Classification der organischen Verbindungen nach homologen und heterologen Reihen näher besprechen.



Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

a. Siedepunktsregelmässigkeiten homologer Verbindungen.

Siedepunktsregelmässigkeiten organischer homologer Verbindungen.

Bei flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei einigen homologen Reihen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_2 einer Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	siedet bei	99° C.	
				Diff. 19° C.
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	„ „	118°	
				„ 19°
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	„ „	137°	
				„ 19°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	„ „	156°	
				„ 19°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	„ „	175°	

ferner

Methylalkohol	$C_2H_4O_2$	siedet bei	59° C.	
				Diff. 19° C.
Aethylalkohol	$C_4H_6O_2$	„ „	78°	
				„ 19°
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$	„ „	97°	
				„ 19°
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	„ „	116°	
				„ 19°
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	„ „	135°	

Bei anderen homologen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz für C_2H_2 eine andere. So beträgt sie für die nachstehende Reihe etwa 22,5° C.

Benzol	$C_{12}H_6$	siedet bei	80,8° C.	
				Diff. 22,9°
Toluol	$C_{14}H_8$	„ „	103,7°	
				„ 22,5°
Xylol	$C_{16}H_{10}$	„ „	126,2°	
				„ 22,2°
Cumol	$C_{18}H_{12}$	„ „	148,4°	
				„ 22,3°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	„ „	170,7°	

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von demselben Typus.

Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsaures Methyl, $C_6H_6O_4$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch C_2H_2, sie gehören aber einem verschiedenen Typus an, und es findet sich daher auch die Siedepunktsregelmässigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei 118° C., das essigsaure Methyl bei 55° C., die Siedepunktsdifferenz beträgt daher hier nicht 19° sondern 63°. Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsaures Methyl $C_6 H_6 O_4$ siedet bei 55° C. } Diff. 19° C.
Essigsaures Aethyl $C_8 H_8 O_4$ „ „ 74°

zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

b. Volumverhältnisse organischer Verbindungen.

Unter specifischem Volumen oder Aequivalentvolumen (vergl. Bd. I, 2. Aufl., S. 600) verstehen wir die relativen Räume, welche äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck, indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in das Aequivalentgewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Volumen. Er zeigt das Verhältniss der Volumina äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Körper an. Auf diese Weise ergiebt sich das specifische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

Substanz	Formel	Aequivalent-gewicht	Specifisches Gewicht Atm. L = 1	Relative Raumerfüllung oder specif. Vol.
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Chlorwasserstoff . . .	$H\ Cl$	36,5	1,246	28,88
Ammoniak	$N\ H_3$	17	0,589	28,88
Chloräthyl	$C_4 H_5 Cl$	64,5	2,233	28,88
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	60	2,078	28,88
Cyanwasserstoff . . .	$C_2 N H$	27	0,935	28,88
Valeriansaures Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130	4,501	28,88

Man sieht auf den ersten Blick, dass der Raum, welchen 1 Aeq. H einnimmt, genau doppelt so gross ist, wie der von 1 Aeq. O erfüllte (14,44 : 7,22 = 2 : 1), dass ferner der Raum, welchen je 1 Aequivalent der in obiger Tabelle angeführten organischen Verbindungen erfüllt, viermal so gross ist, wie der von 1 Aeq. Sauerstoff erfüllte (7,22 × 4 = 28,88). Gehen wir von dem Volumen des Sauerstoffs als Einheit aus, setzen wir das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs = 1, so ist das obiger organischer Verbindungen = 4. So wie obige organische Verbindungen verhalten sich alle flüchtigen organischen Verbindungen, alle haben ein gleiches Aequivalentvolumen, welches viermal so gross ist, wie das des Sauerstoffs. Da aber die Atom- oder Aequivalentgewichte organischer Substanzen sehr

verschieden sind, so folgt, dass das Volumen organischer Verbindungen von ihrem Aequivalentgewichte unabhängig ist.

Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Elemente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, dass sie in der Verbindung denselben Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hatte.

Der Raum, welchen 1 Aeq. Cyan in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Aeq. Cl in der Chlorwasserstoffsäure, 1 Aeq. Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

HCy	HCl	HBr
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

Ein Aequivalent nachfolgender Verbindungen

Cyanäthyl	Chloräthyl	Bromäthyl
C_4H_5Cy	C_4H_5Cl	C_4H_5Br
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. s. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung nicht. Wenn in dieser Säure nach der typischen Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

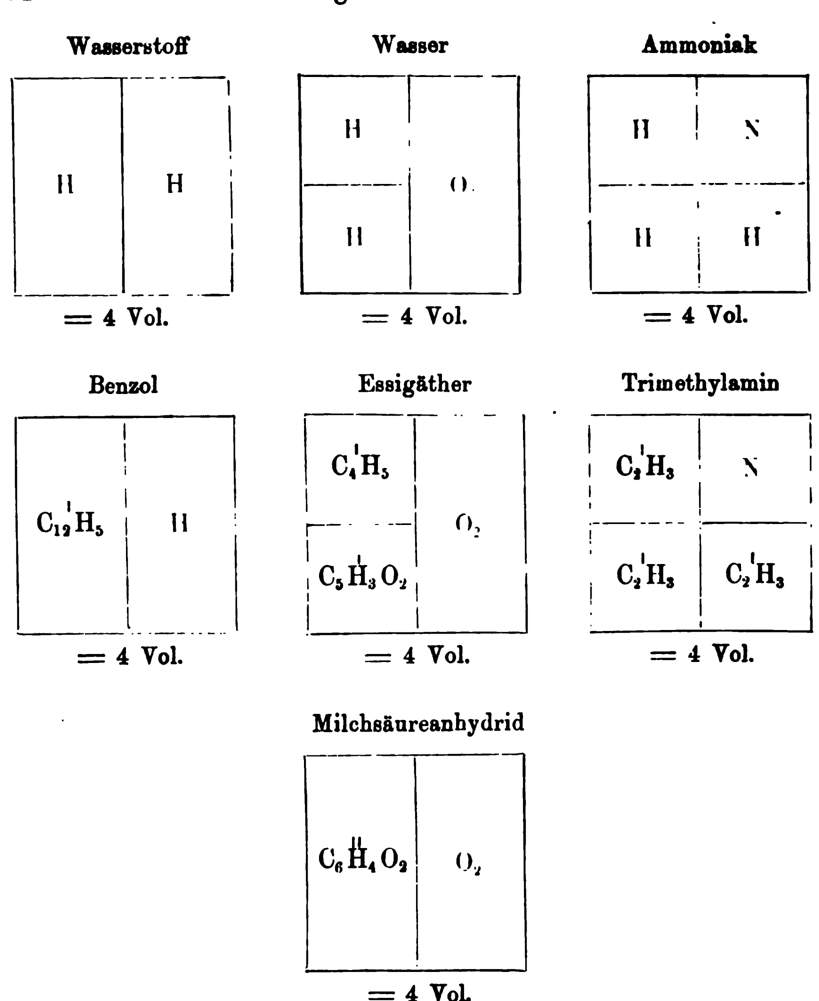
H durch Acetyl $C_4\overset{\prime}{H}_3O_2$ vertreten wird und das Essigsäureanhydrid entsteht, so bleibt das Volumen dasselbe.

Hieraus ergiebt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff, indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Atomgewicht.

Einatomige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 Aeq. H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Aequivalent Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiatomige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

Mit Rücksicht auf die Typentheorie lässt sich dies durch nachstehende von H. Will zuerst gebrauchte schematische Zeichnungen anschaulich machen:



Das Volumen einer organischen Verbindung in Gasform ist nicht gleich der Summe der Volumina der darin enthaltenen Bestandtheile, es findet vielmehr Condensation in einem einfachen Verhältniss statt, und zwar stellt sich das Gesetz heraus:

1. Aequivalente Mengen organischer Verbindungen erfüllen gleiche Räume, und der Raum, welchen 1 Aequivalent einer organischen Verbindung erfüllt, ist viermal so gross, wie der von 1 Aeq. O erfüllte.

2. Die Radicale vertreten Elemente oder andere Radicale in organischen Verbindungen nicht allein gewichtlich, sondern auch räumlich.

Regelmässigkeiten der specif. Vol. flüssiger, organischer Verbindungen.

Die specifischen Volumina flüssiger organischer Verbindungen zeigen bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe, z. B. bei ihren Siedepunkten bestimmt, eine sehr bemerkenswerthe Regelmässigkeit. So hat man gefunden, dass eine grosse Anzahl isomerer flüssiger Verbindungen bei ihren Siedepunkten gleiche specifische Volumina zeige, so zeigen Propionsäure, ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl, welche die gleiche empirische Formel besitzen: $C_6 H_6 O_4$, das gleiche specifische Volum = 85, ebenso Mercaptan und Schwefelmethyl = $C_4 H_6 S_2$ das specifische Volum = 76.

Für Glieder homologer Reihen hat man gefunden, dass gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche Differenz der specifischen Volume entspricht. Bei den Gliedern der homologen Reihe der sogenannten flüchtigen Fettsäuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure (vergl. S. 53), entspricht der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 eine Differenz der specifischen Volumina um etwa 22.

Das specifische Volumen flüssiger organischer Verbindungen hängt nicht lediglich von ihrer empirischen Formel ab, sondern auch von dem Typus, welchem sie angehören: ihrer Constitution. Vergleicht man die specifischen Volumina der Elemente solcher Verbindungen, so findet man, dass einzelne Elemente in ihren verschiedenen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben stets dasselbe specifische Volumen besitzen. So zeigen Kohlenstoff und Wasserstoff das gleiche specifische Volumen = 5,5, und es können sich daher Kohlenstoff und Wasserstoff in Verbindungen ohne Aenderung des specifischen Volumens der letzteren ersetzen. Der Sauerstoff einer flüssigen organischen Verbindung hat dagegen ein verschiedenes specifisches Volumen, je nachdem er sich innerhalb oder ausserhalb des Radicals der Verbindung befindet. Der innerhalb des Radicals befindliche Sauerstoff hat das specifische Volumen 6,1, der ausserhalb desselben befindliche das Volumen 3,9. So wurde das specifische Volumen der Essigsäure zu 64 berechnet; bestimmt man nun aber aus der empirischen Formel das specifische Volumen der einzelnen Elemente, so kommt man nur dann zu dem specifischen Volumen der Verbindung, wenn man annimmt, dass darin 2 At. O mit dem specifischen Volumen 6,1, und ebenso viele mit dem specifischen Volumen 3,9 auftreten, was mit der typischen Formel der Essigsäure $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ übereinstimmt.

Das specifische Volumen des Sauerstoffs organischer Verbindungen giebt demnach eine Controle für ihre Formel und ist eine Stütze der Theorie der Typen in diesen und anderen Fällen.

c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Drehen sie dieselbe nach rechts,

so nennt man sie **rechtsdrehend** oder **dextrogyr**, drehen sie dieselbe nach links, so bezeichnet man sie als **linksdrehend** oder **laevogyr**.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebensprocess erzeugt sind, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Optische Eigenschaften hemiëdrischer Krystalle.

Die **Krystalle** einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser **hemiëdrischer** Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der andern an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der andern ist. Die Lösungen solcher Krystalle verhalten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die **rechts hemiëdrischen** drehen die Polarisationsebene nach rechts, die **links hemiëdrischen** nach links.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind fest, tropfbarflüssig oder gasförmig. Die festen sind krystallisirbar oder amorph.

Das specifische Gewicht flüssiger und fester organischer Verbindungen liegt zwischen 0,62 — 2,33.

Die organischen Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, oder besitzen ausgesprochenen Geschmack und charakteristische Gerüche. Ihrem allgemeinen chemischen Charakter nach sind sie Säuren, Basen oder indifferent. Viele sind flüchtig, andere nichtflüchtig, **alle** brennbar.

Die Hauptlösungsmittel für organische Stoffe sind Wasser, Alkohol und Aether.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Bei den Zersetzungen und Metamorphosen organischer Verbindungen durch die Einwirkung anderer Stoffe beobachtet man, dass dabei häufig gewisse Reste unangegriffen bleiben, die sich auch insofern als inniger gebunden erweisen, als sie sich in andere Verbindungen übertragen lassen. Diese Reste sind die organischen Radicale, und ihr Unangegriffenbleiben zeigt, dass in ihnen die Elemente zu inniger gebundenen Atomcomplexen vereinigt sind. Allein es ist dabei wohl zu berücksichtigen, dass es von der Energie der Einwirkung abhängt, wie weit die Immunität der Radicale gewahrt bleibt. Es werden nämlich die Radicale nicht selten auch selbst angegriffen, es wird ihnen z. B. durch einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff entzogen, sie werden dadurch in wasserstoffärmere Radicale übergeführt, u. s. w.

Die Einwirkung zersetzender Agentien bietet übrigens bei den organischen Verbindungen gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten dar, deren wesentliche wir nun folgen lassen.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

Einwirkung des Sauerstoffs,

1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen; z. B.:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + O_2 = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4}; \quad \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine indirecte. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt; z. B.:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + O_2 = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,HO}$$

3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

der Superoxyde, der Chromsäure, der Oxyde der schweren Metalle,

Die Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässriger Lösung wirkt die Chromsäure weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure anwendet. Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die Chlorsäure. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Superoxyde, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trocknem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.

4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog.

des Ozonsauerstoffs.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung; z. B.:

$$C_4H_4 + Cl_2 = C_4H_4Cl_2$$
Aethylen Aethylenchlorür

2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht, und die als Chlorwasserstoffsäure ausgetretenen Wasserstoffatome werden durch ebenso viele Chloratome ersetzt (Substitution).

Ist die organische Verbindung eine Säure, so ist das Substitutionsproduct ebenfalls eine Säure, und zwar eine stärkere; ist sie eine Base, so ist das Substitutionsproduct eine Base, aber eine um so schwächere, je mehr H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind; z. B.:

$$C_{12}H_6O_2 + 6\,Cl = C_{12}\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}O_2 + 3\,HCl$$
Phenylsäure Trichlorphenylsäure

$$C_{12}H_7N + 6\,Cl = C_{12}\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}N + 3\,HCl$$
Phenylamin Trichlorphenylamin

3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt.

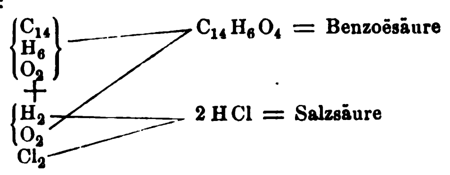
a. $C_4H_4 + Cl_2 = C_4H_4Cl_2$
Aethylen Aethylenchlorür

b. $C_4H_4Cl_2 + 8\,Cl = C_4Cl_6 + 4\,HCl$
Aethylenchlorür Chlorkohlenstoff

4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser **indirect oxydirend**. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt; z. B.:

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,HO + 2\,Cl = C_{14}H_6O_4 + 2\,HCl$$
Bittermandelöl Wasser Chlor Benzoësäure Salzsäure

Schematisch:



Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Namentlich ist das Brom geneigt, sich zu dem Molekül gewisser organischer Verbindungen einfach zu addiren, z. B.:

$$C_8H_4O_8 + 2\,Br = C_8H_4Br_2O_8$$
Fumarsäure Dibrombernsteinsäure

$$C_{18}H_8O_4 + 2\,Br = C_{18}H_8Br_2O_4$$
Zimmtsäure Dibromcumoylsäure

In beiden Fällen ist das Additionsproduct merkwürdiger Weise selbst wieder ein Substitutionsproduct einer wasserstoffreicheren Säure.

Bei Gegenwart von Wasser wirkt übrigens auch das Brom indirect oxydirend auf zahlreiche organische Substanzen. Jod wirkt substituirend, aber gewöhnlich schwächer wie die übrigen Salzbildner:

$$C_{12}H_7N + 2\,J = JH + C_{12}H_6JN$$
Anilin Jodanilin

Einwirkung der Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu NO_3, NO_2, oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (siehe Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt; z. B.:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_{18}H_8O_4} + 8\,O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

In anderen Fällen wird auch Wasser gebildet, so z. B. bei der Oxydation der Milchsäure durch Salpetersäure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + 10\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + C_2O_4 + 4\,HO$$

2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff abgiebt, welches mit 1 Aeq. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Aequivalent Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure oder Nitroyl statt:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{NO_5,HO} = \underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}O_4} + 2\,HO$$

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet diese Substitution noch leichter statt, und es werden dann nicht selten mehr wie 1, — 2, 3 und mehr Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,NO_5,HO} = \underset{\text{Dinitrobenzoësäure}}{C_{14}\begin{matrix}H_4\\2\,NO_4\end{matrix}O_4} + 4\,HO$$

Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent.

Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung.

Nitroverbindungen entstehen zuweilen auch durch directe Vereinigung von NO_4 mit der Muttersubstanz. So vereinigt sich Amylen: $C_{10}H_{10}$, direct mit $2\,NO_4$ zu Dinitroamylen:

$$\underset{\text{Amylen}}{C_{10}H_{10}} + 2\,NO_4 = \underset{\text{Dinitroamylen}}{C_{10}H_{10}N_2O_8}$$

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

1 Aeq. Wasserstoff wird durch 1 Aeq. O der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 2 Aeq. O treten in die organische Verbindung, und N entweicht gasförmig. Es wird demnach NH gegen 2 O ausgewechselt; z. B.:

$$2\,\underset{\text{Glycin}}{(C_4H_5NO_4)} + \underset{\text{Salpetrige S.}}{2\,(NO_3)} = 2\,\underset{\text{Glycolsäure}}{(C_4H_4O_6)} + 4\,N + 2\,HO$$

Man sieht, dass aller Stickstoff, auch der der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, in solchen Fällen entweicht. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Bei der Behandlung gewisser Verbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung ist der Vorgang ein anderer. Es werden 3 Aeq. H als Wasser ausgeschieden, und 1 Aeq. N tritt dafür ein, z. B.:

$$2(C_{12}H_7N) + NO_3 = C_{24}H_{11}N_3 + 3HO$$

2 Aeq. Anilin . Diazoamidobenzol

Man hat demnach in der salpetrigen Säure ein Mittel, in organische Verbindungen N einzuführen.

Einwirkung der Schwefelsäure.

der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende:

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden:

$$C_4H_6O_2 - 2HO = C_4H_4$$

Alkohol Aethylen

2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefergehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids,

3. Wasserfreie Schwefelsäure, oder Schwefelsäureanhydrid, zuweilen auch Schwefelsäurehydrat, wirkt auf gewisse organische Substanzen in der Art ein, dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt; z. B.:

$$C_{24}H_{12} + S_2O_6 = C_{24}H_{10}S_2O_4 + 2HO$$

2 Aeq. Benzol Schwefelsäureanhydrid Sulfobenzol.

Typisch kann dieser Vorgang in nachstehender Weise ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{12}H_5} \\ \left\{\begin{matrix} H \\ \hline H \end{matrix}\right. \\ \overset{\prime}{C_{12}H_5} \end{matrix}\right\} + \overset{\prime\prime}{S_2O_4}\,O_2 = \left\{\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{12}H_5} \\ \overset{\prime\prime}{S_2O_4} \\ \overset{\prime}{C_{12}H_5} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Mit Worten: das zweiatomige Radical $\overset{\prime\prime}{S_2O_4}$ tritt an die Stelle von 2 H zweier Typen H H, und hält die zwei Moleküle derselben zu einem Ganzen: hier zum Sulfobenzol, vereinigt.

Es entstehen demnach unter der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids schwefelhaltige organische Verbindungen.

der verdünnten Schwefelsäure.

4. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung betheiligt. So zerfällt z. B. Salicin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geradeauf in Saliretin und Traubenzucker:

$$C_{26}H_{18}O_{14} = C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12}$$

Salicin Saliretin Zucker

Benzoglycolsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$C_{18}H_8O_8 + 2\,HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6$$
Benzoglycolsäure — Benzoësäure — Glycolsäure

Hippursäure zerfällt unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Glycin:

$$C_{18}H_9NO_6 + 2\,HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4$$
Hippursäure — Benzoësäure — Glycin

5. Verdünnte Schwefelsäure veranlasst organische Verbindungen Wasser abzugeben oder solches aufzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. nimmt Stärke: $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 Aeq. HO auf und verwandelt sich in Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Cholsäure dagegen: $C_{48}H_{40}O_{10}$, verliert beim Kochen mit Schwefelsäure 4 Aeq. HO und geht in Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$, über.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Einwirkung der Phosphorsäure,

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein.

Das Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid, und zwar vorzugsweise Wasser entziehend. Bernsteinsäure geht dadurch in Bernsteinsäureanhydrid, Alkohol in Aethylen über, u. s. w. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verwandeln sich in die entsprechenden Nitrile (siehe diese weiter unten).

Einwirkung des Phosphorchlorids.

des Phosphorchlorids,

Das Phosphorchlorid: PCl_5, wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich unter seiner Einwirkung aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff aus, und 1 Aeq. Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure gebildet:

$$C_{10}H_{12}O_2 + PCl_5 = C_{10}H_{11}Cl + PO_2Cl_3 + HCl$$
Amylalkohol — Phosphorchlorid — Amylchlorür — Phosphoroxychlorid — Salzsäure

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PO_2Cl_3 + HCl$$
Benzoësäure — Benzoylchlorür

In solchen Fällen besteht die Wirkung demnach in Austausch von HO_2 gegen Cl.

In anderen Fällen erzeugt es wasserfreie Säuren, Anhydride: z. B.:

$$C_8H_6O_8 + PCl_5 = C_8H_4O_6 + PO_2Cl_3 + 2\,HCl$$
Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

des Phosphoroxychlorids.

Aehnlich wie das Phosphorchlorid wirkt das Phosphoroxychlorid. Es erzeugt Chlorverbindungen der Säureradicale, oder unter Umständen wasserfreie Säuren:

$$4\,(C_4H_3O_4K) + PO_2Cl_3 = 2\,(C_8H_6O_6) + 3\,KCl + KO, PO_5$$
4 Aeq. essigsaures Kali — Phosphoroxychlorid — Essigsäureanhydrid — einbas. phosphorsaures Kali

Seltener wird bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Verbindungen Sauerstoff durch Chlor geradezu ersetzt. Z. B.:

$$C_4H_4O_2 + PCl_5 + PCl_3O_2 + C_4H_4Cl_2$$
Aldehyd — Aethylidenchlorid

$$C_8H_4O_6 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_8H_4O_4Cl_2$$
Bernsteinsäureanhydrid — Succinylchlorid

Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascendi.*

Einwirkung des Wasserstoffs.

Der bis jetzt angewendeten Modalitäten der Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Verbindungen sind mehrere. Man benutzt zur Entbindung des Wasserstoffs: Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser, Zink bei Gegenwart von verdünnten Säuren oder kaustischen Alkalien, galvanische Ströme bei Anwendung von Zinkelektroden, Quecksilber und Salzsäure, Kupfer, Wasser und Jodkalium.

Die wichtigeren durch Wasserstoff bewirkten Umsetzungen sind folgende:

1. Es findet sogenannte Rückwärtssubstitution statt: d. h. chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsproducten wird Cl, Br und J entzogen, H tritt ein, und es wird auf diese Weise die ursprüngliche Verbindung regenerirt, z. B.:

$$C_4HCl_3O_4 + 6\,H = 3\,HCl + C_4H_4O_4$$
Trichloressigsäure — Essigsäure

$$C_8H_4Br_2O_8 + 4\,H = 2\,HBr + C_8H_6O_8$$
Dibrombernsteinsäure — Bernsteinsäure

$$C_6H_5J + 2\,H = HJ + C_6H_6$$
Allyljodür — Propylen

2. Der Wasserstoff addirt sich einfach zu dem Molekül der organischen Verbindung. Gewöhnlich werden 2 Aeq. = 1 Molekül Wasserstoff aufgenommen. Z. B.:

$$C_4H_4O_2 + 2\,H = C_4H_6O_2$$
Aldehyd — Alkohol

$$C_8H_4O_8 + 2\,H = C_8H_6O_8$$
Fumarsäure — Bernsteinsäure

3. Nitroverbindungen wird durch nascirenden Wasserstoff (mit Natriumamalgam entwickelt) der Sauerstoff des substituirenden Nitroyls: NO_4, entzogen, und es entstehen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die keine Nitroverbindungen mehr sind; z. B.:

$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 4\,H = C_{14}H_5NO_4 + 4\,HO$$
Nitrobenzoësäure — Azobenzoësäure

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden; z. B.:

$$C_{12}H_4O_4 + 2\,HS = C_{12}H_6O_4 + 2\,S$$
Chinon — Hydrochinon

2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 4 Aeq. O der Nitroverbindung mit 4 Aeq. H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Aeq. H des ersteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet; z. B.:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6\,HS = C_{12}H_7N + 4\,HO + 6\,S$$
Nitrobenzol — Phenylamin

Die eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Diese eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen. Sie ist aber qualitativ nicht verschieden von jenen, die gewisse Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff erleiden.

3. Es wird Schwefel in die organischen Verbindungen aufgenommen, während der Sauerstoff derselben mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs vereinigt, als Wasser austritt; z. B.:

$$C_4H_4O_2 + 2\,HS = C_4H_4S_2 + 2\,HO$$
Aldehyd — Sulfaldehyd

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

1. Die Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend, d. h. es wird der organischen Verbindung Sauerstoff ohne Ersatz entzogen, der als Wasser austritt und Jod wird abgeschieden; z. B.:

$$C_6H_6O_6 + 2\,HJ = 2\,HO + 2\,J + C_6H_6O_4$$
Milchsäure — Propionsäure

Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei ebenfalls die gebildete Jodwasserstoffsäure der einwirkende Factor ist:

$$C_8H_6O_{12} + 4\,HJ = 4\,HO + 4\,J + C_8H_6O_8$$
Weinsäure — Bernsteinsäure

2. 1 Aeq. H und 2 Aeq. O treten aus der organischen Verbindung aus, und 1 Aeq. Jod tritt in selbe ein; z. B.:

$$C_{16}H_{21}NO_2 + 2\,HJ = 2\,HO + J + C_{16}H_{20}NJ$$
Teträthyliumoxydhydrat — Teträthyliumjodür

In ähnlicher Weise können bei der Anwendung von Chlor- oder Bromwasserstoff HO_2 durch Cl oder Br ersetzt werden.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

1. Auf gewisse organische Substanzen wirken die Alkalimetalle derart ein, dass sie daraus Wasserstoff ausscheiden, während sie selbst in die Verbindung eintreten. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die organische Substanz eine flüssige, und dass sie sauerstoffhaltig ist:

$$2\,(C_4H_6O_2) + 2\,K = 2\,(C_4H_5KO_2) + 2\,H$$
2 Aeq. Alkohol — 2 Aeq. Kaliumäthylat

Aehnlich wie Kalium wirkt Natrium.

2. Gewissen chlor-, brom- oder jodhaltigen organischen Substanzen wird durch Alkalimetalle oder auch durch Zink Cl, Br und J ohne Ersatz mehr oder weniger leicht entzogen; z. B.:

$$Sn_2\,(C_4H_5)_2Cl_2 + 2\,Na = 2\,NaCl + Sn_2\,(C_4H_5)_2$$
Zinnäthylchlorid — Zinnäthyl

$$2\,C_4H_5,J + 2\,Zn = 2\,ZnJ + 2\,(C_4H_5)$$
2 Aeq. Aethyljodür — Aethyl

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

1. Die kaustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden; z. B.:

$$C_{16}H_5NO_4 + KO,HO = C_{16}H_6NO_5,KO$$
Isatin — Kalihydrat — Isatinsaures Kali

$$C_{14}H_6O_2 + KO,HO = C_{14}H_5O_3,KO + 2\,H$$
Bittermandelöl — Benzoësaures Kali — Wasserstoff

2. Die kaustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Zuweilen wird beim Kochen mit Kali chlor-, brom- oder jodhaltigen Substitutionsproducten Cl, Br, J entzogen, und es treten dafür 1 At. H und 2 At. O ein; es findet demnach gleichzeitig Rückwärtssubstitution und Oxydation statt:

$$C_4H_3ClO_4 + 2\,HO = C_4H_4O_6 + HCl$$
Chloressigsäure — Glycolsäure

Das Wirksame bei dieser Reaction ist demnach eigentlich das Wasser. Aehnlich wirkt übrigens Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser; z. B.:

$$C_8H_5BrO_8 + AgO + HO = AgBr + C_8H_6O_{10}$$

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2\,Ag + 2\,HO = 2\,AgBr + C_8H_6O_{12}$$

Dibrombernsteinsäure Weinsäure

4. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien geglüht zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff derselben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydratwasser der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältniss der Alkalien wird auf diese Weise sämmtlicher Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt, wenn der Stickstoff darin nicht in der Form von Untersalpetersäure enthalten ist. Es müssen aber dann auf je 1 Aeq. Stickstoff der organischen Verbindung mindestens 3 Aeq. Kalihydrat oder Alkalihydrat überhaupt vorhanden sein, denn:

$$N + 3(HO, KO) = NH_3 + 3\,O + 3\,KO.$$

Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung.

Einwirkung des Ammoniaks.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder Amide; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

Ammoniak Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoffsäure

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Ammoniak Chlorbenzoyl Benzamid Salzsäure

Wasserfreie organische Säuren mit Ammoniak behandelt geben Amide und Säurehydrate:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Benzoësäure-anhydrid Ammoniak Benzamid Benzoësäure

Einwirkung der Wärme.

Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig oder sie sind nichtflüchtig; d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gas verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzt-flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Ab-

scheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen: solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen, zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume oder in einem Gasstrome vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

Die wichtigeren Fälle, wo durch Einwirkung von Wärme auf organische Substanzen Zersetzungen der letzteren stattfinden, sind folgende:

Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze organischer Säuren.

Amide, Imide und Nitrile.

1. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verlieren bei mässiger Wärme Wasser, und zwar bis zu 4 Aequivalenten, welches durch Vereinigung von Wasserstoff des Ammoniaks mit Sauerstoff der Säure gebildet wird. Die dabei bleibenden Rückstände führen die Bezeichnung wasserfreies Salz, Amid, Imid und Nitril, je nachdem sie Ammoniumoxydsalze — 1, — 2, — 3, oder — 4 Aeq. Wasser sind; z. B.:

$$NH_4O, C_4H_3O_3 - HO = NH_3, C_4H_3O_3$$
Essigsaures Ammoniumoxyd — Wasserfr. essigsaures Ammoniak

$$NH_4O, C_4H_3O_3 - 2HO = NH_2, C_4H_3O_2$$
Acetamid

$$NH_4O, C_4H_3O_3 - 3HO = NH, C_4H_3O$$
Acetimid

$$NH_4O, C_4H_3O_3 - 4HO = N, C_4H_3$$
Acetonitril

2. Mehrbasische Säuren verlieren beim Erhitzen zuweilen ihr Hydratwasser und verwandeln sich in Anhydride, oder sie liefern neben Wasser auch Kohlensäure, wobei neue einfachere Säuren gebildet werden; z. B.:

$$C_8H_6O_{10} = C_8H_4O_8 + 2HO$$
Aepfelsäure — Maleinsäure

$$C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_6O_6 + 2CO_2$$
Gallussäure — Pyrogallussäure — Kohlensäure

3. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man ihre Verbindungen mit nichtflüchtigen Basen erhitzt. Es bleibt hierbei kohlensaures Salz zurück, und der Rest entweicht in Gestalt einer flüchtigen Verbindung; z. B.:

$$2(CaO, C_4H_3O_3) = 2(CaO, CO_2) + C_6H_6O_2$$
2 Aeq. essigsaurer Kalk — 2 Aeq. kohlens. Kalk — Aceton

$$C_{14}H_6O_4 + 2CaO = 2(CaO, CO_2) + C_{12}H_6$$
Benzoësäure — Kalk — Kohlensaurer Kalk — Benzol

4. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen starken Glasröhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, die chemische Vereinigung von Körpern zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen ist. Man hat auf diesem Wege viele sehr interessante Verbindungen dargestellt.

Trockene Destillation.

5. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt: der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur, aber von einfacherer Zu-

sammensetzung erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w., vgl. Bd. I, 2te Aufl., S. 383).

Einwirkung des Lichtes.

Einwirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen häufig zersetzende Wirkungen aus; so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl, und andere Beispiele mehr.

Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, und zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im directen Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwirkung des Stromes.

Einwirkung der Elektricität.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pol, und in einer Reduction am negativen Pol.

Die Salze gewisser organischer Säuren werden durch Elektrolyse in der Art zersetzt, dass am + Pol sich die Säure zugleich mit Sauerstoff von der Elektrolyse des Wassers herrührend abscheidet, und durch letzteren in der Weise oxydirt wird, dass sie damit in Kohlensäure und ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radical zerfällt; z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2\,(C_4H_8O_8)} + 2\,O = \underset{\text{Methyl}}{2\,(C_2H_3)} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2\,C_2O_4}$$

Freiwillige Zersetzung organischer Stoffe.

Gährung, Fäulniss, Verwesung.

Gährung, Fäulniss, Verwesung.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eigenthümliche Zersetzungen organischer Körper, welche dieselben unter gewissen Bedingungen erleiden.

So wie es nämlich mehrere anorganische Verbindungen giebt, welche so leicht zersetzbar sind, dass schon die geringste Veranlassung hinreicht, sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu machen, wir erinnern an das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes, des Chlor-, des Jodstickstoffs, so giebt es zahlreiche organische Körper, welche freiwillig, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, tiefgreifende Veränderungen erleiden, indem sie in immer einfachere Verbindungen allmählich zerlegt werden.

Nach dem Tode der organischen Wesen verschwinden bekanntlich ihre Leiber allmählich vollständig von der Erde, und zwar geht dieses Verschwinden unter Umständen in verhältnissmässig kurzer Zeit vor sich. Vom stärksten Baum ist nach seinem Absterben oder seiner Fällung nach etwa 30 Jahren nichts mehr wie die Rinde übrig. Noch weit schneller geht das Verschwinden thierischer Stoffe von statten. Der Grund dieser Erscheinung ist der Sauerstoff, durch seine Einwirkung verwandelt sich schliesslich aller Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser, aller Stickstoff in Ammoniak; diese

Stoffe werden der Luft zugeführt, die anorganischen Bestandtheile der Organismen: ihre Aschenbestandtheile allein kehren direct in die Erde zurück, von der sie stammen.

Kohlensäure, Wasser und Ammoniak sind aber die Nahrungsmittel der Pflanzen.

In diesem Sinne ist der Tod die Auflösung einer untergegangenen Generation in ihre Elemente, zugleich aber auch die Quelle des Lebens für eine neue.

Jenen grossartigen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Verbrennungs- oder Oxydationsprocess organischer Körper, in Folge dessen sie in die einfachsten luftförmigen und in die Luft entweichenden anorganischen Verbindungen übergeführt werden, nennen wir Verwesung.

Verwesung.

Die Verwesung, in diesem Sinne aufgefasst, ist aber nur das Schluss- und Endglied einer Reihe von Veränderungen, welche die organischen Körper erleiden, in Folge deren sie zwar wohl in einfachere Verbindungen zerfallen, ohne aber zugleich schon bis zu den Endproducten verbrannt zu sein. Diese letzteren Veränderungen fallen entweder unter den Begriff der Fäulniss, oder unter jenen der Gährung.

Fäulniss.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer dem Lebenseinflusse entzogener Materien, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne deren weitere Mitwirkung durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der fäulnissfähigen Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hierher besonders die sogenannten Albuminate: stickstoffhaltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen.

Fäulnissfähige Stoffe.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande nahezu unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen pflanzlichen oder thierischen lebenden in der Luft stets enthaltenen Keimen oder mit gewissen fäulnissfähigen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieser Substanzen in einfachere Verbindungen, ohne dass die nun gleichzeitig sich entwickelnden und vermehrenden Keime oder die fäulnissfähigen Körper durch ihre Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheinen. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man gährungsfähige, und die diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe Fermente.

Gährungsfähige Stoffe. Fermente.

Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes: eines Fermentes.

Gährung.

Der Traubenzucker z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der Bierhefe, eines pflanzlichen Fermentes, in Weingeist und Kohlensäure.

1 Aeq.	Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
	giebt	
2 Aeq.	Weingeist	$C_8 H_{12}O_4$
4 „	Kohlensäure	$C_4 \quad O_4$
		$C_{12}H_{12}O_{12}$

Traubenzucker unter dem Einflusse thierischer Fermente zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas:

Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.

1 Aeq. Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
giebt:	
1 Aeq. Buttersäure	$C_8\ H_8\ O_4$
4 „ Kohlensäure	$C_4\ \ O_8$
4 „ Wasserstoffgas	H_4
	$C_{12}H_{12}O_{12}$

Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

Zuweilen findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt.

Salicin z. B. durch Emulsin: einen stickstoffhaltigen Körper, der einen Bestandtheil der süssen Mandeln bildet, in Gährung versetzt, liefert unter Wasseraufnahme Saligenin und Zucker:

Salicin	$C_{26}H_{18}O_{14}$
+	$H_2\ O_2$
giebt	
Saligenin	$C_{14}H_8\ O_4$
Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
	$C_{26}H_{20}O_{16}$

Harnstoff zerfällt mit faulenden Körpern unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak:

Harnstoff	$C_2H_4N_2O_2$
+	$H_2\ \ O_2$
giebt	
2 Aeq. Ammoniak . .	H_6N_2
2 „ Kohlensäure .	$C_2\ \ O_4$
	$C_2H_6N_2O_4$

Natur der Fermente.

Die Natur der Fermente und die Art ihrer Wirkung hat wegen ihrer zum Theil räthselhaften Eigenthümlichkeit die Chemiker vielfach beschäftigt und verschiedene Theorien (Gährungstheorien) veranlasst. Vor Allem war es die Thatsache, dass geringe Mengen der Fermente hinreichen, um grosse Massen der damit unter geeigneten Bedingungen in Berührung kommenden gährungsfähigen Stoffe zu zersetzen, und der Umstand, dass die meisten Fermente stickstoffhaltige fäulnissfähige, selbst in Zersetzung begriffene Körper darstellen, die der Ansicht zur Stütze dienten, die Wirkung der Fermente beruhe darauf, dass sich die Bewegung, in welcher sich die Moleküle des sich zersetzenden Fermentes befinden, den Molekülen des gährungsfähigen Körpers mittheile, das Gleichgewicht der letzteren aufhebe, und somit das Zerfallen des gährungsfähigen Körpers veranlasse. Nach dieser Ansicht wäre das Ferment bei der Umsetzung des gährungsfähigen Körpers nur insofern betheiligt, als es den Anstoss zu letzterer gebe, ohne selbst dabei chemisch in Wechselwirkung zu treten. Die Erfahrung, dass bei Gährungen die Producte derselben zu einander addirt, einfach wieder die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers ergeben, dass mithin in seiner Endwirkung wenigstens der Vorgang schlechthin als eine Spaltung erscheint, war der obigen Theorie ebenfalls günstig.

Obgleich übrigens viele Fermente noch so gut wie nicht gekannt sind, so ist doch durch neuere Untersuchungen für die Fäulnissfermente und für die wichtigeren Gährungsfermente der schon früher versuchte Nachweis geführt, dass das darin Wirksame lebende thierische und pflanzliche entwickelungsfähige Keime (Pilze und Infusorien) seien, die auch in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind, und mit dem gährungsfähigen Körper einmal in Berührung, sich auch ohne

weitere Einwirkung der Luft auf Kosten der gährungsfähigen Körper entwickeln, und damit die Gährung hervorrufen. Die Art ihrer chemischen Wechselwirkung mit dem gährungsfähigen Körper ist aber noch keineswegs überall genügend aufgeklärt.

Bedingungen für das Eintreten der Fäulniss-, Gährungs- und Verwesungsvorgänge.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende:

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergiebt, unumgängliches Erforderniss. Auch der Beginn der Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft, da durch sie jene die Fäulniss und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime zugeführt werden; die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulniss noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulniss und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0° und unter 100° C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn und sistiren den Fortschritt der Fäulniss und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20° bis 40° C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0° wird die einmal begonnene Fäulniss und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulniss- und gährungswidrige Mittel.

4. Fäulniss und Gährung können verhindert werden durch Unwirksamwerden des Fermentes durch sogenannte fäulnisswidrige Mittel; es sind meist solche Stoffe, die die Keime tödten oder das Ferment sonstwie unwirksam machen. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. a.

5. Fäulniss und Gährung treten bei dem Vorhandensein aller sonstigen Bedingungen nicht ein, wenn die zur Tödtung bereits vorhandener Keime vorher aufgekochten Flüssigkeiten mit Luft in Berührung gelassen werden, die vorher ausgeglüht wurde, oder die man durch Baumwolle, Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirte. Auch wenn man die Luft durch mehrmals stark gebogene Glasröhren zutreten lässt, und starke Bewegung vermeidet, tritt eine Veränderung der fäulniss- oder gährungsfähigen Stoffe nicht ein, da durch die starken Biegungen der Röhre die Keime zurückgehalten werden.

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulniss und Gährung abhängig sind.

Auf der richtigen Erkenntniss dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (auch durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit den fäulnissfähigen Stoffen desselben zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerzusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulniss bei niederer Temperatur beruht es, dass man im Polareise noch so wohl erhaltene Mammuthe: vorweltliche Thiere auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz geniessbar war.

Uebersicht der Regelmässigkeiten bei der Zusammensetzungsänderung organischer Verbindungen durch verschiedene Agentien.

Uebersicht der Regelmässigkeiten bei der Zusammensetzungsänderung organischer Verbindungen.

Im Nachstehenden geben wir eine Uebersicht der wichtigeren Modalitäten der Einwirkung chemischer Reagentien auf organische Verbindungen. Es erfolgt:

Eintritt von Sauerstoff durch einfache Addition: durch atmosphärische Luft, zuweilen unter Mitwirkung des Platinmohrs, durch Salpetersäure und Metalloxyde, sowie Oxydationsmittel überhaupt.

Eintritt von Wasserstoff, durch einfache Addition: durch Wasserstoff in *statu nascendi*, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure.

Eintritt von Chlor, Brom und Jod, durch Addition: durch Chlor, Brom und Jod.

Eintritt von Schwefel: durch Schwefelwasserstoff, concentrirte Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid.

Eintritt von Kohlenstoff erfolgt auf synthetischem Wege, vergl. unten.

Eintritt von Wasser: durch die Hydrate der Alkalien, durch Wasser.

Austritt von Sauerstoff ohne Ersatz, einfache Reduction: durch Jodwasserstoff, Jodphosphor und Wasser.

Austritt von Wasserstoff ohne Ersatz: durch Oxydationsmittel, Salpetersäure bei niederer Temperatur, durch Chlor.

Austritt von Chlor, Brom und Jod: durch Metalle, Natrium, Kalium, Zink, Silber etc.

Austritt von Schwefel: durch Kochen mit Bleioxyd, Silberoxyd.

Austritt von Kohlenstoff: Erhitzen, Kochen mit Säuren oder Alkalien, Behandlung mit Oxydationsmitteln.

Austritt von Wasser: Erhitzen, Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink.

Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod: Behandlung mit Chlor, Brom und Jod.

Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff erfolgt sehr häufig durch Oxydationsmittel.

Ersetzung von Wasserstoff durch NO_4: durch Salpetersäure, Salpeter-Schwefelsäure.

Ersetzung von Cl, Br, J durch H (Rückwärtssubstitution): durch Wasserstoff in *statu nascendi*.

Ersetzung von HO_2 durch Cl, Br, J erfolgt durch Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, durch Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid.

Ersetzung von Cl, Br und J durch HO_2 erfolgt durch Erhitzen mit Wasser, mit Alkalien, durch Silberoxyd und Wasser.

Ersetzung von Cl, Br, J durch NH_2: durch Ammoniak.

Ersetzung von O_2 durch Cl_2 erfolgt zuweilen durch Phosphorchlorid.

Ersetzung von NH durch O_2: durch salpetrige Säure in wässriger Lösung.

Ersetzung von H_3 durch N: durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung.

Spaltungen organischer Verbindungen, d. h. ein Zerfallen in einfacher zusammengesetzte, erfolgen durch Kochen mit Säuren, mit Alkalien, durch Erhitzen, durch Fermente, durch Oxydationsmittel, durch den galvanischen Strom.

Synthese organischer Verbindungen.

Synthese organischer Verbindungen.

Das Studium der organischen Verbindungen ist mit der Ermittelung der Umsetzungen und Spaltungen, deren sie unter der Einwirkung chemischer Reagentien

fähig sind, keineswegs erschöpft, sondern es gehört dazu auch die Kenntniss ihrer Bildungsweisen.

So wie die organischen Stoffe gegeben sind, sind sie entweder Bestandtheile des Thier- und Pflanzenleibes, oder sie sind aus letzteren durch Einwirkung chemischer Agentien darstellbar; allein es fragt sich, ob nicht auch die organischen Verbindungen im engeren Sinne, d. h. diejenigen, die primär durch den Lebensprocess erzeugt werden, auf künstlichem Wege erhalten werden können. Diese Frage ist im Allgemeinen unbedingt zu bejahen, denn die Erfahrung lehrt uns, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich in unseren Laboratorien darstellen können. Es fragt sich ferner, ob es möglich ist, organische Verbindungen auf synthetischem Wege aus ihren Elementen oder aus einfacher zusammengesetzten sogenannten organischen Verbindungen zu erzeugen, und endlich durch Synthese aus anorganischen Materialien organische Stoffe aufzubauen. Diese Frage hat auch eine eminent physiologische Bedeutung, denn eine Betrachtung der Ernährung der Pflanze, ihres Verhältnisses zur Atmosphäre und zum Boden und endlich zur Thierwelt lehrt uns, dass die Pflanzen das synthetische Laboratorium sind, in welchem aus den Bestandtheilen der Luft, aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, und aus gewissen anorganischen Salzen des Bodens die zahlreichen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir in den Pflanzen als Bestandtheile ihres Leibes antreffen. Bis vor Kurzem hat man es vielfach bezweifelt, ob es möglich sei, aus anorganischen Stoffen organische zu erzeugen, und man hat überhaupt denjenigen Verhältnissen, unter welchen eine derartige synthetische Bildung erfolgen konnte, wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Da bei den meisten bekannten Verwandlungen organischer Körper die Anzahl der Kohlenstoffatome entweder unverändert bleibt, oder dabei zwei oder mehrere Verbindungen von einem geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen, so bezweifelte man die Möglichkeit einer Vermehrung der Kohlenstoffatome organischer Körper durch Zuführung solcher Atome in der Form von Kohlensäure oder anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen. Neuere Forschungen haben aber gelehrt, dass wir von rein Anorganischem zu Organischem durch Synthese aufsteigen können, und dass wir einfachere kohlenstoffärmere organische Verbindungen unter Mitwirkung anorganischer Kohlenstoffverbindungen in kohlenstoffreichere complexere zu verwandeln vermögen. Wir geben für das Gesagte einige Beispiele. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich unter der Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens zu Acetylen, C_4H_2:

$$C_4 + H_2 = \underset{\text{Acetylen}}{C_4H_2}$$

Acetylen und Wasserstoff geben Aethylen: C_4H_4,

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_4H_2} + H_2 = \underset{\text{Aethylen}}{C_4H_4}$$

Sumpfgas, C_2H_4, verwandelt sich unter Einwirkung der Hitze oder der Funken eines kräftigen Inductionsapparates in Acetylen unter Austritt von Wasserstoff:

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{2\,(C_2H_4)} = \underset{\text{Acetylen}}{C_4H_2} + H_6$$

Sumpfgas giebt bei Einwirkung auf Kohlenoxydgas Propylen: C_6H_6,

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{2\,(C_2H_4)} + C_2O_2 = \underset{\text{Propylen}}{C_6H_6} + 2\,HO$$

Sumpfgas giebt zum Glühen erhitzt eine kleine Menge Naphtalin:

$$\underset{\text{Sumpfgas}}{10\,(C_2H_4)} = \underset{\text{Naphtalin}}{C_{20}H_8} + H_{32}$$

Kohlenoxydgas und Wasser geben Ameisensäure:

$$C_2O_2 + 2\,HO = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4}$$

Oelbildendes Gas und Wasser geben Alkohol:

$$C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2$$
Alkohol

Methylnatrium und Kohlensäure geben essigsaures Natron:

$$C_2H_3Na + C_2O_4 = C_4H_3NaO_4$$
Methylnatrium — Essigsaures Natron

Aethylnatrium und Kohlensäure geben propionsaures Natron:

$$C_4H_5Na + C_2O_4 = C_6H_5NaO_4$$
Aethylnatrium — Propionsaures Natron

Natriumphenylat und Kohlensäure geben salicylsaures Natron:

$$C_{12}H_5NaO_2 + C_2O_4 = C_{14}H_5NaO_6$$
Natriumphenylat — Salicylsaures Natron

Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen.

Leidet schon die Nomenclatur der anorganischen Verbindungen an Principien- und Geschmacklosigkeit, und ist sie oft geradezu verwirrend, so gilt dies wo möglich in noch höherem Grade von der organischen Chemie. Hier herrscht in der Nomenclatur vollkommene Anarchie, und die Namen sind oft rein willkürlich, beinahe immer aber in hohem Grade barbarisch gewählt.

Gewisse generische Bezeichnungen, die das allgemeine Uebereinkommen festgestellt hat, sind von einem Körper, der das Vorbild einer Reihe anderer ist, entlehnt, und müssen, da sie sich auf ganze wichtige Gruppen organischer Verbindungen beziehen, erläutert und in ihrer allgemeinen Bedeutung stets festgehalten werden. Die wichtigeren derartigen generischen Bezeichnungen für natürliche Gruppen organischer Verbindungen sind folgende:

Radicale.

dicale.

Ihr Begriff und ihre Zusammensetzung wurde bereits festgestellt (vgl. S. 14). Man unterscheidet ein-, zwei- und dreiatomige Radicale, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Aequivalenten H äquivalent sind, d. h. 1, 2 oder 3 Aequivalente H substituiren können. Man unterscheidet ferner Säureradicale, Alkoholradicale, metallhaltige Radicale u. s. w. Sie bilden vielfach homologe Reihen. Wenige sind isolirt. Bei den Radicalen ist ebenso wie beim Wasserstoff, dessen Wiederholungen viele sind, zwischen Molekül und Atom zu unterscheiden. Die freien oder im freien Zustande gedachten einatomigen Radicale enthalten zwei zu einem untheilbaren Molekül vereinigten Atome. Bei den freien zweiatomigen Radicalen fällt Atom und Molekül zusammen, sie sind fähig, die zwei Atome H des Typus oder des Moleküls Wasserstoff zu vertreten.

Ein Atom Aethyl z. B. ist $\overset{\prime}{C_4}H_5$, es kann je 1 Atom H in Verbindungen vertreten. Das freie Aethyl aber, wie es isolirt wird, ist C_8H_{10}, d. h. $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\ \overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}$; es besteht aus zwei zu einem Molekül vereinigten Atomen.

Aethylen, ein zweiatomiges Radical ist: $\overset{''}{C_4}H_4\}$. Dreiatomige isolirte Radicale sind nicht bekannt.

Die Tabelle I. enthält die wichtigeren Radicale zusammengestellt.

Organische Säuren.

Organische Säuren.

Man versteht darunter organische, theils durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere, theils künstlich erzeugte Verbindungen, denen die Charaktere der Säuren, wie wir selbe im ersten Bande dieses Werkes festgestellt haben, zukommen. So wie bei den anorganischen Säuren unterscheidet man auch bei den organischen zwischen ein- und mehrbasischen Säuren.

Die Radicaltheorie betrachtet die organischen Säuren analog den anorganischen vielfach als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren. Die Sauerstoffsäuren sind Oxyde von Säureradicalen, die Wasserstoffsäuren Wasserstoffverbindungen der dem Chlor analogen Haloidradicale. Die Typentheorie leitet alle organischen Säuren vom Typus Wasser primäre, secundäre oder tertiäre Form oder vom Typus Wasserstoff ab.

Einbasische Säuren.

Einbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die ein Aequivalent basisches, durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten, oder welche mit einem Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die einbasischen Säuren von dem Typus Wasser oder Wasserstoff primäre Form ab, indem in diesen Säuren 1 Aequivalent H des Typus durch ein einatomiges Säureradical oder ein Haloidradical substituirt ist. In den Salzen ist das zweite Aequivalent H des Typus durch 1 Aequivalent eines Metalls vertreten.

Beispiele:

$C_4H_3O_3, HO =$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_4H_3O_2}\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_4H_3O_2}\\ M\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsäure

$C_4H_3O_3, MO$
Essigsaure Salze — Essigsäure — Essigsaure Salze

C_2N, H oder $\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2N}\\ H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2N}\\ M\end{matrix}\right\}$
Cyanwasserstoffsäure

C_2N, M
Cyanmetalle — Cyanwasserstoffsäure — Cyanmetalle

Mehrbasische Säuren

Mehrbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die mehr wie ein Aequivalent basisches Wasser enthalten, oder die mit mehr wie 1 Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die mehrbasischen Säuren von dem Typus Wasser: multiple Form ab, indem in den zweibasischen Säuren 2 Aeq. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ durch ein zweiatomiges, in den dreibasischen Säuren 3 Aeq. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$ durch ein dreiatomiges, in den vierbasischen

Säuren 4 Aeq. H des Typus $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ durch ein vieratomiges Säureradical vertreten sind. Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Aequivalente durch Metalle vertretbaren H, die dreibasischen 3 Aeq. H, welche durch Metalle vertreten werden können. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Classen von Salzen: neutrale und saure, — die dreibasischen drei Reihen von Salzen: neutrale, saure erster, und saure zweiter Ordnung.

Beispiele:

Zweibasische Säuren.

$C_8H_4O_6, 2HO$ Bernsteinsäure	oder	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure
$C_8H_4O_6, 2MO$ Neutrale bernsteinsaure Salze	"	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H_4}O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ Neutrale bernsteinsaure Salze
$C_8H_4O_6, MO, HO$ Saure bernsteinsaure Salze	"	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H_4}O_4\\MH\end{matrix}\right\}O_4$ Saure bernsteinsaure Salze

Dreibasische Säuren.

$C_{12}H_5O_{11}, 3HO$ Citronensäure	oder	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{'''}{H_5}O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Citronensäure
$C_{12}H_5O_{11}, 3MO$ Neutrale citronensaure Salze	"	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{'''}{H_5}O_8\\M_3\end{matrix}\right\}O_6$ Neutrale citronensaure Salze
$C_{12}H_5O_{11}, 2MO, HO$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung	"	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{'''}{H_5}O_8\\M_2H\end{matrix}\right\}O_6$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung
$C_{12}H_5O_{11}, MO, 2HO$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung	"	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{'''}{H_5}O_8\\MH_2\end{matrix}\right\}O_6$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung.

Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren.

In neuerer Zeit macht man vielfach einen Unterschied zwischen Basicität und Atomigkeit der Säuren. Man nimmt nämlich an, dass eine Säure mehratomig und doch nur einbasisch sein, d. h. dass sie mehrere Atome typischen Wasserstoffs enthalten könne, von welchen aber nur ein Theil durch Metalle leicht vertretbar ist, während durch organische Radicale auch die übrigen typischen Wasserstoffatome ersetzt werden können. Mehratomige Säuren sind daher immer solche, welche sich nach der Ausdrucksweise der Typentheorie vom Typus Wasser multiple Form: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ u. s. w., ableiten, allein die typischen Wasserstoffatome sind in solchen mehratomigen Säuren nicht gleichwerthig, d. h. sie lassen sich nicht alle gleich leicht durch Metalle ersetzen.

In diesem Sinne unterscheidet man: 1. Zweiatomige einbasische Säuren, 2. Dreiatomige einbasische Säuren, 3. Vieratomige einbasische Säuren.

Sodann:

1. Zweiatomige zweibasische Säuren, 2. Dreiatomige zweibasische Säuren, 3. Dreiatomige dreibasische Säuren, 4. Vieratomige zweibasische Säuren, 5. Vieratomige dreibasische Säuren.

So ist z. B. nach dieser Theorie die Milchsäure: $C_6H_6O_6$, eine zweiatomige aber einbasische Säure. Sie leitet sich vom Typus Wasser secundäre Form derart ab, dass in dem Typus 2 At. H durch das zweiatomige Radical Lactyl $C_6\overset{II}{H}_4O_2$ ersetzt sind; aber von den beiden typischen disponibeln Hatomen der Milchsäure kann nur das eine Atom durch Metalle mit Leichtigkeit vertreten werden, das andere aber nicht. Dieses letztere kann aber durch organische Alkohol- oder durch Säureradicale leicht vertreten werden. Wir wollen dies in der beistehenden typischen Formel dadurch versinnlichen, dass wir von den beiden typischen H-atomen nur das eine roth drucken, welches durch Metalle ersetzt werden kann und das andere oberhalb des Radicals setzen:

$$\left.\begin{array}{c} H \\ C_6\overset{II}{H}_4O_2 \\ H \end{array}\right\} O_4$$

Ein Beispiel einer dreiatomigen einbasischen Säure ist die Glycerinsäure:

$$\left.\begin{array}{c} H_2 \\ C_6\overset{II}{H}_3O_2 \\ H \end{array}\right\} O_6$$

Eine zweiatomige zweibasische Säure ist die Oxalsäure. Es sind in ihr beide typischen Wasserstoffatome mit gleicher Leichtigkeit gegen Metalle auszuwechseln, was wir auch durch ihre Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{c} \overset{II}{C_4}O_4 \\ H_2 \end{array}\right\} O_4$$

Eine dreiatomige aber nur zweibasische Säure dagegen wäre die Aepfelsäure. Sie leitet sich nach dieser Theorie und typisch vom Typus Wasser tertiäre Form ab, durch Vertretung 3 At. H des Typus durch das dreiatomige Radical Malyl: $C_8\overset{III}{H}_3O_4$; von drei übrig bleibenden typischen Wasserstoffatomen sind aber nur zwei durch Metalle leicht zu vertreten, was wir in nachstehender Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{c} H \\ C_8\overset{III}{H}_3O_4 \\ H_2 \end{array}\right\} O_6$$

Vieratomig aber nur zweibasisch wäre die Weinsäure, deren Formel dieser Anschauung entsprechend folgendermaassen geschrieben werden müsste:

$$\left.\begin{array}{c} H_2 \\ C_8\overset{IV}{H}_2O_4 \\ H_2 \end{array}\right\} O_8$$

u. s. w.

Als vieratomig aber dreibasisch kann endlich die Citronensäure nach neueren Untersuchungen betrachtet werden. Geht man von dieser Betrachtungsweise aus, so verwandelt sich das dreiatomige Radical: $C_{12}\overset{III}{H}_5O_8$, derselben in das vieratomige $C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6$ und ihre Formel wird dann geschrieben:

$$\left.\begin{array}{c} H \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6 \\ H_3 \end{array}\right\} O_8$$

Diese Theorie stützt sich auf gewichtige Thatsachen, namentlich aber darauf, dass es in der That Säuren giebt, bei welchen der ausserhalb des Radicals befind-

liche Wasserstoff eine verschiedene Stellung einnimmt. Ein Theil desselben kann nämlich leicht durch Metalle ersetzt werden, der andere aber nur schwierig durch Metalle, häufig leicht aber durch andere organische Radicale, durch Methyl durch organische Säureradicale etc. Dieser Wasserstoff verhält sich ganz ähnlich dem typischen Wasserstoff der Alkohole, der auch leicht durch Alkohol- und organischen Säureradicale, aber nur schwierig durch Metalle ersetzt werden kann. Ueberdies ist das übrige Verhalten derartiger Säuren das mehrbasischer Säuren, so dass es nach allen ihren Umsetzungen nicht wohl angeht, sie auf andere als multiple Formen des Wassertypus zu beziehen. Wir werden im speciellen Theile näher auf diese Verhältnisse eingehen.

Die stärkeren zweibasischen Säuren enthalten mindestens 8 Aeq. Sauerstoff, die dreibasischen wenigstens 12 Aeq., während die einbasischen meist nur 4 Aeq. Sauerstoff enthalten. Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff sind gewöhnlich zweiatomig aber einbasisch.

Anhydride.

Anhydride.

Sie sind den Anhydriden der anorganischen Säuren: dem Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäureanhydrid vollkommen analog. Einige erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säurehydrate, andere durch doppelte Umsetzung. Nur mehrbasische organische Säuren gehen durch blosses Erhitzen in Anhydride über. Es sind neutrale, theils feste, theils flüssige Verbindungen, die an feuchter Luft unter Wasseraufnahme langsam oder rasch in die entsprechenden Säurehydrate übergehen. In Wasser sind sie meist unlöslich, löslich aber in Alkohol. Ihre alkoholischen Lösungen reagiren nicht sauer.

Nach der Radicaltheorie sind die wasserfreien Säuren die in den Salzen enthaltene elektronegative Atomgruppe, demnach Säurehydrate minus dem basischen Wasser.

Wasserfreie Essigsäure z. B. ist $C_4H_3O_3$, wasserfreie Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$.

Nach der Typentheorie ist das Aequivalent der Anhydride einbasischer Säuren doppelt so gross, wie das nach der Radicaltheorie angenommene. Diese Anhydride leiten sich nämlich vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab, durch Vertretung beider Aequivalente H durch 2 Aequivalente eines einbasischen Säureradicals. Die wasserfreie Essigsäure ist z. B. nach der Typentheorie

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_8H_6O_6$$

Wenn die Anhydride einbasischer Säuren unter Wasseraufnahme wieder in Säurehydrate übergehen, so findet nach der Typentheorie zwischen zwei Aequivalenten eine doppelte Zersetzung statt; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Für die Verdoppelung der Formel der Anhydride einbasischer Säuren sprechen die Volumenverhältnisse, vgl. S. 46, die Darstellbarkeit gemischter Anhydride, vgl. S. 43, und das Zerfallen derartiger gemischter Anhydride

durch Wasser in zwei Säurehydrate. So giebt Benzoëessigsäureanhydrid und Wasser, Benzoësäure und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Benzoëessigsäure-anhydrid — Benzoësäure — Essigsäure

Die gewöhnlichste Bildungsweise der Anhydride einbasischer Säuren ist die durch Einwirkung der Chloride der betreffenden Säureradicale auf ein Salz der Säure oder bei gemischten Anhydriden einer anderen organischen Säure (vgl. S. 47).

Die Anhydride zweibasischer Säuren leiten sich nach der Typentheorie ebenfalls vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ in der Art ab, dass in diesen Anhydriden beide Aequivalente H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals vertreten sind. Die wasserfreie Bernsteinsäure z. B. wird nach dieser Ansicht geschrieben:

$$C_8H_4O_4 \} O_2$$

Die Anhydride der zweibasischen Säuren erhält man gewöhnlich durch Erhitzen der Säurehydrate, oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die letzteren (vgl. S. 61).

Anhydride dreibasicher Säuren sind nicht bekannt.

Organische Basen.

Organische Basen.

Man versteht unter dieser Bezeichnung organische theils natürlich vorkommende, theils künstlich darstellbare Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten den anorganischen Salzbasen: den Alkalien und basischen Metalloxyden, eben so analog sind, wie die organischen Säuren den anorganischen. Die grösste Uebereinstimmung zeigen sie mit dem Ammoniak, dem sie auch meist in der Beziehung gleichen, dass sie sich mit den Säurehydraten ohne Austritt des Hydratwassers der letzteren zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigen. Viele davon reagiren deutlich alkalisch, d. h. bräunen Curcuma, und bläuen geröthetes Lackmus, und geben mit Platinchlorid gelbe, dem Platinsalmiak sehr ähnliche Doppelverbindungen. Die stärkeren darunter vermögen die stärksten Säuren zu neutralisiren. Sie sind flüssig, gasförmig oder fest, flüchtig oder nicht flüchtig, in Wasser meist schwer löslich, löslicher dagegen in Alkohol. Ihre Lösungen werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodquecksilber-Jodkalium gefällt. Sie kommen als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren vor. Die im Pflanzenreiche natürlich vorkommenden heissen Alkaloide im engeren Sinne. Sie bestehen aus C, H, N oder C, H, N, O, sind demnach stickstoffhaltig. Sie schmecken meist sehr bitter, und sind sehr wirksame Arzneistoffe und Gifte (Strychnin, Morphin, Chinin u. s. w.). Die natürlich vorkommenden organischen Basen wirken circularpolarisirend, eine Eigenschaft, die den künstlich erzeugten abgeht.

Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen.

Auf künstlichem Wege sind organische Basen darstellbar, in welchen kein Stickstoff enthalten, sondern in welchen der Stickstoff vertreten ist durch ihm chemisch ähnliche Elemente, durch Phosphor, Arsen, Antimon (Phosphor-, Arsen-, Antimonbasen). Der basische Charakter ist in diesen letztgenannten Verbindungen meist ebenso ausgesprochen, wie bei den Stickstoffbasen, was ein wichtiger Beleg für die chemisch-analoge Natur der Elemente der sogenannten Stickstoffgruppe ist.

Wir werden hier nur auf die Stickstoffbasen näher eingehen, und uns eine Behandlung der übrigen auf den speciellen Theil vorbehalten.

Die Radicaltheorie hat, obgleich sie die nahe Beziehung der organischen Basen zum Ammoniak bereits constatirte, eine allgemein gültige Theorie über ihre Constitution nicht aufgestellt.

Mach der Typentheorie leiten sich alle organischen Basen entweder vom Typus Ammoniak: einfache oder multiple Form, oder vom Typus Ammoniumoxydhydrat (gemischter Typus Ammoniak-Wasser) ab.

In diesem Sinne unterscheidet die Typentheorie

1. Monaminbasen. — 2. Polyaminbasen. — 3. Ammoniumbasen.

Monaminbasen.

Monaminbasen oder Monamine leiten sich vom Typus Ammoniak: primäre Form, ab, und zwar durch Vertretung des Wasserstoffs desselben durch sauerstofffreie organische Radicale. Man theilt die Monamine ein in

1. Amidbasen. — 2. Imidbasen, — 3. Nitrilbasen.

Amidbasen.

Amidbasen sind Ammoniak $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch ein sogenanntes Alkoholradical (sauerstofffreie aus C und H bestehende Radicale, vergl. Tabelle 1) vertreten ist; z. B.:

$$C_4H_7N = \left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Aethylamin

Imidbasen.

Imidbasen sind Ammoniak, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente eines oder zweier einatomiger Radicale, oder 1 Aeq. eines zweiatomigen Radicals vertreten sind; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_2\overset{\prime}{H}_3 \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{\prime\prime}{H}_{10} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Diäthylamin — Aethyl-methylamin — Piperidin

Nitrilbasen.

Nitrilbasen sind Ammoniak, in welchem alle 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aeq. eines oder verschiedener einatomiger Radicale oder durch 1 Aeq. eines dreiatomigen Radicals vertreten sind; z. B.:

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{C_2H_3}\\ \overset{\prime}{C_2H_3}\\ \overset{\prime}{C_2H_3}\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}\overset{\prime}{C_2H_3}\\ \overset{\prime}{C_4H_5}\\ \overset{\prime}{C_{12}H_5}\end{array}\right\}N \qquad \overset{\prime\prime\prime}{C_{12}H_7}\}N$$

Trimethylamin Methyl-äthyl-phenylamin Picolin

Polyaminbasen.

Polyaminbasen oder Polyamine leiten sich vom Typus Ammoniak: multiple Form $\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$, $\left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$, $\left.\begin{array}{l}H_4\\H_4\\H_4\end{array}\right\}N_4$ ab, und man unterscheidet demgemäss: Diamine, Triamine, Tetramine etc.

Diamine.

Diaminbasen leiten sich vom Typus $\left.\begin{array}{l}H_2\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$ in der Art ab, dass in diesem Typus der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch zweiatomige oder auch wohl einatomige Alkoholradicale vertreten ist. Auch dreiatomige Radicale können in den Diaminen enthalten sein. Man unterscheidet primäre, secundäre und tertiäre Diamine, welche den Amid-, Imid- und Nitrilbasen der Monamine entsprechen.

Beispiele von derartigen Diaminen sind nachstehende:

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\ \overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\ H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\ \overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\ (\overset{\prime}{C_{12}H_5}\end{array}\right\}N_2$$

Aethylendiamin (primäres Diamin) Diäthylendiamin (secundäres Diamin) Diäthylenphenyldiamin (tertiäres Diamin)

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime\prime}{C_4H_3}\\ H_3\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime\prime}{C_{10}H_7}\\ \overset{\prime\prime\prime}{C_{10}H_7}\end{array}\right\}N_2$$

Vinyldiamin Nicotin

Triamine u. Tetramine.

Triaminbasen leiten sich vom Typus $\left.\begin{array}{l}H_3\\H_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$ durch Eintritt dreiatomiger oder auch zweiatomiger Radicale an die Stelle des Wasserstoffs ab. Sie lassen sich ähnlich unterabtheilen wie die Diamine, sind jedoch sehr unvollkommen gekannt. Noch mehr gilt dies von den Tetraminen.

Beispiele von Triaminbasen sind nachstehende:

$$\left.\begin{array}{r}(\overset{\prime\prime}{C_4H_4})_2\\ H_5\end{array}\right\}N_3 \qquad \left.\begin{array}{r}(\overset{\prime\prime}{C_4H_4})_3\\ H_3\end{array}\right\}N_3$$

Diäthylentriamin Triäthylentriamin.

Ammoniumbasen.

Ammoniumbasen sind nach der Typentheorie organische Basen, die sich vom Typus Ammoniak-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs des Ammoniums, oder durch Substitution der 3 Aequivalente H des Ammoniaks, und eines Aequivalentes Wasserstoff des Wassers durch Alkoholradicale ableiten; z. B.:

Typus

$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} N(\overset{\prime}{C_4}H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder}$$

Typus

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Tetrathyliumoxydhydrat

Ein- und mehrsäurige organische Basen.

So wie es ein- und mehrbasische Säuren giebt, so giebt es auch ein- und mehrsäurige organische Basen.

Die Monamine sind einsäurige Basen, sie vereinigen sich mit 1 Aeq. Säure (Sauerstoff- und Wasserstoffsäure) ohne Abscheidung des Hydratwassers oder Bildung von Wasser, auch hierin dem Ammoniak selbst völlig analog; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,\ HCl \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,\ HO, NO_5$$

Salzsaures Aethylamin — Salpetersaures Aethylamin.

Die Diamine sind in der Regel zweisäurig, d. h. sie verbinden sich mit 2 Aeq. Säure ohne Abscheidung von Wasser. Doch giebt es auch einsäurige Diamine.

Die Triamine sind zum Theil dreisäurig, zum Theil zwei- und einsäurig.

So wie man demnach zwischen mehratomigen und mehrbasischen Säuren einen Unterschied macht, so muss man auch zwischen mehratomigen und mehrsäurigen Basen unterscheiden.

Die Ammoniumbasen vereinigen sich in der Regel mit 1 Aeq. Säure unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Teträthyliumoxydhydrat — Teträthyliumchlorür

Organische Basen bezeichnet man gewöhnlich durch die Endsylbe in, z. B. Morphin, Strychnin, Chinin, Kreatinin u. s. w.; es sind aber nicht alle organischen Verbindungen Basen, deren Namen auf in ausgehen.

Die wichtigeren Bildungsweisen organischer Basen sind folgende:

1. Durch Vereinigung von Ammoniak mit organischen indifferenten Verbindungen.

So geht ätherisches Senföl: $C_8H_5NS_2$, bei der Behandlung mit Ammoniak direct in die Base Thiosinnamin über:

$$C_8H_5NS_2 + NH_3 = C_8H_8N_2S_2 = \text{Thiosinnamin.}$$

2. Substitution von 1 H im Ammoniak durch organische Radicale, oder aller Wasserstoffäquivalente.

Für diese Bildungsweise sind auf den vorstehenden Seiten Beispiele genug gegeben, vergl. S. 24, 28, 64.

3. Erhitzen gewisser organischer stickstoffhaltiger Verbindungen mit kaustischem Kali, wobei sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in organische Basen übergehen.

So geht das Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$, beim Kochen mit Kali in die isomere Base Furfurin über.

4. Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen für sich oder mit Säuren, oder trockne Destillation derselben.

So sind im Steinkohlentheer zahlreiche flüchtige organische Basen enthalten: Anilin, Picolin u. a. m.

5. Behandlung gewisser Nitroverbindungen mit reducirenden Agentien.

Nitrobenzol mit Schwefelwasserstoff oder überhaupt mit reducirenden Agentien behandelt, liefert die starke Base Anilin, indem der Stickstoff im Moleküle des Nitrobenzols verbleibt, 2 H eintreten, der Sauerstoff des Nitroyls: NO_4, aber in der Form von Wasser austritt:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_{12}H_5NO_4} + 6\,H = \underset{\text{Anilin}}{C_{12}H_7N} + 4\,HO$$

6. Behandlung der Nitrile mit Wasserstoff in *statu nascendi*.

Eine in neuerer Zeit sehr verallgemeinerte Methode; so giebt Blausäure (Formonitril) mit Wasserstoff in *statu nascendi* behandelt Methylamin, Cyanmethyl giebt Aethylamin u. s. w.

$$\underset{\substack{\text{Formonitril}\\ \text{(Blausäure)}}}{C_2H_1N} + 4\,H = \underset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N}; \quad \underset{\substack{\text{Acetonitril}\\ \text{(Cyanmethyl)}}}{C_4H_3N} + 4\,H = \underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N}$$

Alkohole.

Alkohole.

Diese Bezeichnung umfasst eine grosse Classe organischer Verbindungen, die zum Theil zu den beststudirten der organischen Chemie gehören. Sie führen ihren generellen Namen von dem Hauptrepräsentanten der Classe: dem Weingeist, der aus den älteren Perioden der Chemie den etymologisch kaum zu deutenden Namen „Alkohol" überkommen hat. Es sind meist flüssige und flüchtige, zuweilen brennbare und berauschend wirkende Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und in ihrem Verhalten gegen gleiche zersetzende Agentien vollkommene Analogie zeigen; gegen Pflanzenpapiere verhalten sie sich vollkommen neutral.

Ein- und mehratomige Alkohole.

So wie man ein- und mehratomige Säuren unterscheidet, so unterscheidet man auch ein- und mehratomige Alkohole. Am Genauesten studirt sind die einatomigen Alkohole. Wir werden daher auch zunächst nur diese näher betrachten, und auf die mehratomigen Alkohole erst im speciellen Theile näher eingehen.

Alle einatomigen Alkohole gehen unter der Einwirkung oxydirender Agentien unter Verlust von 2 Aequivalenten Wasserstoff in ein Aldehyd, und bei weiterer Einwirkung des oxydirenden Agens unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Sauerstoff in eine eigenthümliche Säure über. Aus

allen einatomigen Alkoholen entstehen demnach durch Oxydation von 2 H zu Wasser und Aufnahme von 2 O Säuren.

Aus allen Alkoholen entstehen ferner durch Wasserverlust sogenannte Aether.

Jedem einatomigen Alkohol entspricht demnach ein Aether, ein Aldehyd und eine eigenthümliche Säure, die alle unter sich homologe Reihen bilden (vergl. S. 50). Alle Alkohole verbinden sich ferner mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen Säuren (s. Aethersäuren), welche mit Basen wohlcharakterisirte Salze geben, und in denen die Schwefelsäure durch Reagentien nicht mehr nachweisbar ist.

Ihre Constitution, so weit ihr Verhalten erforscht ist, wird nach der Radical- und Typentheorie in verschiedener, aber wenn wir von der Volumentheorie absehen, in gleich befriedigender Weise gedeutet.

Nach der Radicaltheorie sind die Alkohole die Oxydhydrate der Alkoholradicale.

Es ist der Weingeist z. B. das Oxydhydrat des Aethyls, C_4H_5:

$$(C_4H_5)O,\ HO$$

der Holzgeist das Oxydhydrat des Methyls, C_2H_3:

$$(C_2H_3)O,\ HO$$

u. s. w.

Nach der Typentheorie leiten sich die einatomigen Alkohole vom Typus Wasser: primäre Form durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Aequivalent eines einatomigen Alkoholradicals ab, die mehratomigen Alkohole werden von den multiplen Typen des Wassers durch Vertretung von 2, 3 oder mehr Aequivalenten Wasserstoff des Typus durch ein zwei-, drei- oder mehratomiges Alkoholradical abgeleitet.

Der einatomige Alkohol Weingeist ist nach der Typentheorie

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_4}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_6O_2$$

Der zweiatomige Alkohol Aethylenalkohol

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_4H_6O_4$$

Der dreiatomige Alkohol Glycerin

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6$$

Einige von den Alkoholen sind Gährungsproducte, andere aber finden sich als Bestandtheile von pflanzlichen und thierischen Organismen, wieder andere sind Kunstproducte. Auf ihre Bildungsweisen kommen wir im speciellen Theile zu sprechen.

Aether.

Aether.

Unter diesem Namen versteht man zunächst eine Reihe meist sehr flüchtiger und leicht entzündlicher organischer Verbindungen, welche die

Radicaltheorie als die Oxyde der einatomigen Alkoholradicale betrachtet, und welche daher zu den Alkoholen: den Oxydhydraten dieser Radicale in derselben Beziehung stehen, wie die Metalloxyde zu den Metalloxydhydraten. Z. B. Aethyl: C_4H_5, Aethyloxyd (Aether) $(C_4H_5)O$, Aethyloxydhydrat oder Alkohol $(C_4H_5)O, HO$.

Nach der Typentheorie sind die Aether ebenfalls die Oxyde der Alkoholradicale, allein mit doppelt so grossem Aequivalente, sie leiten sich nämlich vom Typus Wasser, primäre Form, in der Weise ab, dass in diesem Typus beide Aequivalente Wasserstoff durch einatomige Alkoholradicale vertreten gedacht werden.

Aethyloxyd z. B. ist

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} O_2 = C_8H_{10}O_2$$

Ueber die Bildung der Aether aus den Alkoholen wird im speciellen Theile ausführlich gehandelt werden.

Zusammengesetzte Aether, oder Ester.

Zusammengesetzte Aether.

Man versteht darunter meist flüssige, flüchtige und durch charakteristische, zuweilen sehr liebliche Gerüche ausgezeichnete organische Verbindungen, die zu den einfachen Aethern in derselben Beziehung stehen, wie die Salze zu den Metalloxyden. Sie enthalten nämlich theils organische, theils anorganische Säuren mit den Aethern oder den Oxyden der Alkoholradicale zu neutralen Körpern verbunden, und sind in diesem Sinne wahre neutrale Salze. Der Essigäther z. B. enthält die Elemente der Essigsäure und des Aethyloxyds, der Ameisensäure-Methyläther die Elemente der Ameisensäure und des Methyloxyds.

Nach der Radicaltheorie werden die Formeln der zusammengesetzten Aether in der That wie die der Salze geschrieben; z. B.:

$(C_4H_5)O, C_4H_3O_3$	$(C_2H_3)O, C_2HO_3$
Essigsaures Aethyloxyd	Ameisensaures Methyloxyd.

Die Typentheorie fasst diese Verbindungen ebenfalls als neutrale Salze auf, wie aus nachstehenden Beispielen am besten erhellen wird:

$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H_3}O_2 \\ \overset{\prime}{C_4H_5} \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4 \\ (C_4\overset{\prime}{H_5})_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}N_3 \\ (\overset{\prime}{C_2}H_3)_3 \end{matrix}\right\} O_6$
Essigäther	Bernsteinsäureäther	Cyanursäure-Methyläther.

Die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze vielfach analog. Mit den Hydraten der Alkalien behandelt gehen sie in ein Alkalisalz der betreffenden Säure und in einen Alkohol über:

$$(C_4H_5)O, C_4H_3O_3 + KO, HO = KO, C_4H_3O_3 + (C_4H_5)O, HO$$

oder

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigäther Kalihydrat Essigsaures Kali Alkohol.

Ueber die Bildungsweisen der zusammengesetzten Aether wird im speciellen Theile gehandelt werden.

Gemischte Aether.

Gemischte Aether.

Man versteht darunter im Sinne der Typentheorie einfache Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, welche man an die Stelle der 2 Aeq. H des Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ einführt; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethyl-Methyläther Aethyl-amyläther

u. s. w.

Man erhält die gemischten Aether durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf Kaliumäthylat, d. h. auf Alkohol, in welchem der typische Wasserstoff durch Kalium substituirt ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

Jodmethyl Kaliumäthylat Jodkalium Methyläthyläther.

Haloidäther.

Haloidäther.

Sie stehen zu den Haloidsalzen in ebenso naher Beziehung, wie die zusammengesetzten Aether zu den Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner: Cl, Br, J mit den Alkoholradicalen. Nach der Typentheorie Salzsäure, Brom-Jodwasserstoff, in welchen H durch Alkoholradicale vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}J\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$$

Chlormethyl Bromäthyl Jodamyl

Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzten Aether, und es giebt sich auch hierin die Analogie mit den Haloidsalzen zu erkennen, deren Verhalten ja auch dem der Sauerstoffsalze vielfach sehr ähnlich ist. Durch wässerige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetall und Alkohol; z. B.:

$$Br, C_4H_5 + KO, HO = KBr + (C_4H_5)O, HO$$

Bromäthyl Kali Bromkalium Alkohol

oder

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethersäuren.

Aethersäuren.

Man versteht darunter Verbindungen von organischen oder anorganischen Säuren mit den Oxyden der Alkoholradicale, welche den sauren Salzen ebenso analog sind, wie die zusammengesetzten Aether den neutralen Salzen. In der That entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung vollkommen den sauren Metallsalzen der mehrbasischen Säuren, und werden ebensowohl von der Radical- als wie auch von der Typentheorie als saure Salze aufgefasst.

Die Aetherschwefelsäure z. B. ist nach der Radicaltheorie saures schwefelsaures Aethyloxyd:

$$(C_4H_5)O, SO_3 . HO, SO_3$$

sonach eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat.

Nach der Typentheorie können nur mehrbasische Säuren Aethersäuren bilden. Es sind saure Salze im Sinne dieser (vergl. S. 74), in welchen man sich die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt denkt; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ H.K' \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ H.C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_4$$

Saures schwefelsaures Kali — Aetherschwefelsäure

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H_4}O_4 \\ H.K \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H_4}O_4 \\ H.C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_4$$

Saures bernsteinsaures Kali — Aetherbernsteinsäure

Dreibasische Säuren bilden (vergl. S. 74) zwei Reihen saurer Salze. Sie bilden auch zwei Reihen von Aethersäuren.

Aus den Aethersäuren entstehen die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren durch Vertretung des freien typischen Wasserstoffs durch ein Alkoholradical. Die einbasischen Säuren geben daher neutrale zusammengesetzte Aether mit 1 Aequivalent Alkoholradical, die zweibasischen Säuren mit 2, die dreibasischen Säuren mit 3 Aeq. Alkoholradical; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ H.C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ (C_4'H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Aetherschwefelsäure — Neutraler Schwefelsäureäthyläther

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H_4}O_4 \\ H.C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H_4}O_4 \\ (C_4'H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Aetherbernsteinsäure — Bernsteinsäureäthyläther

Die Aethersäuren haben den Charakter von Säuren, sie sättigen in der That Basen, und bilden damit wohl charakterisirte Salze, deren Eigenschaften aber stets von jenen der Salze der einfachen in den Aethersäuren enthaltenen Säuren wesentlich abweichen.

Aetherschwefelsäure giebt mit Baryt z. B. ätherschwefelsauren Baryt: ein krystallisirbares in Wasser lösliches Salz, während der schwefelsaure Baryt vollkommen unlöslich ist.

Die Radicaltheorie deutet die Salze der Aethersäuren in der Art, dass sie annimmt, es werde das Hydratwasser des zweiten in den Aethersäuren enthaltenen Säureäquivalentes durch ein Metalloxyd ersetzt; z. B.:

$(C_4H_5)O, SO_3.HO, SO_3$ — Aetherschwefelsäure

$(C_4H_5)O, SO_3.BaO, SO_3$ — Aetherschwefelsaurer Baryt

Nach der Typentheorie entstehen die Salze der Aethersäuren aus letzteren durch Vertretung des freien typischen Wasserstoffs durch ein Metall; z. B.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S_2O_4} \\ H.C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$$
Aetherschwefelsäure

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S_2O_4} \\ Ba.C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$$
Aetherschwefelsaurer Baryt

Sulfäther.

Sulfäther. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale, analog den Sulfüren der Metalle. Z. B. C_4H_5S: Aethylsulfür, $C_{10}H_{11}S$: Amylsulfür. Nach der Typentheorie ist die Formel dieser Verbindungen zu verdoppeln, und werden selbe vom Typus Schwefelwasserstoff abgeleitet, in welchem beide Aequivalente H durch 2 Aeq. eines Alkoholradicals vertreten sind. Sie sind mit anderen Worten Aether, in denen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2$$
Aethylsulfür

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$$
Amylsulfür

Unter Sulfüren überhaupt versteht man in der organischen Chemie Schwefelverbindungen organischer Radicale. Die Sulfäther sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem lauchartigen Geruch.

Mercaptane.

Mercaptan. Man versteht darunter in der Regel furchtbar stinkende flüssige und flüchtige schwefelhaltige organische Verbindungen, die nach der Radicaltheorie als die Sulfhydrate der Alkoholradicale angesehen werden, und nach dieser Anschauung den Sulfhydraten der Metalle vollkommen analog sind. Aethylmercaptan z. B. ist nach der Radicaltheorie Aethylsulfhydrat:

$$(C_4H_5)S, HS.$$

Die Typentheorie betrachtet sie als Alkohole, in welchen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$$

Mit Metalloxyden setzen sich die Mercaptane unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen um, die als Doppelverbindungen von Alkoholsulfüren mit Schwefelmetallen angesehen werden können, und weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds zu Tage tritt, Mercaptide (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) genannt werden. Der Vorgang besteht nach der Anschauung der Radicaltheorie einfach in einer Substitution des Wassertoffs des Schwefelwasserstoffs durch das Metall, während der Wasserstoff an den Sauerstoff des Oxydes gebunden als Wasser fortgeht:

$$2(C_4H_5S, HS) + 2(HgO) = 2(C_4H_5S, HgS) + 2HO$$

Aethylmercaptan Quecksilberoxyd Aethylmercaptid

Nach der Typentheorie findet dasselbe statt: eine Vertretung des typischen Wasserstoffs durch Metall. Die Formel des Aethylmercaptids ist nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Hg \end{matrix}\right\} S_2$$

Hydrüre

nennt man die Wasserstoffverbindungen organischer Radicale überhaupt, und namentlich der Alkoholradicale. Man bezeichnet sie häufig auch durch die Endsylbe ol, z. B. Phenol, Cumol, Cymol u. s. w., und erhält sie meist durch trockne Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk. Auch im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl sind viele davon enthalten. Es sind meist ölige, stark lichtbrechende, flüchtige, aromatisch riechende, Flüssigkeiten. Die Typentheorie leitet sie vom Typus Wasserstoff durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Alkoholradical ab; z. B.:

Hydrüre.

$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$
Methylhydrür (Sumpfgas)	Phenol (Benzol)	Toluol

Aldehyde.

Aldehyde.

Aldehyde nennt man organische Verbindungen, die unter der Einwirkung oxydirender Agentien aus den Alkoholen durch Austritt von 2 Aeq. H, welche als Wasser fortgehen, entstehen (daher der Name: von *Alkohol dehydrogenatus*). Ihre wesentlichen Eigenschaften sind folgende:

Die Aldehyde sind meist flüssige und flüchtige Körper, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch in eigenthümliche Säuren übergehen (vergl. Alkohole); auch Metalloxyden entziehen sie mehr oder min-

der leicht Sauerstoff, und reduciren insbesondere aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt schöner Metallspiegel (Silberspiegel); mit Kali behandelt gehen sie in eigenthümliche Harze (Aldehydharze) über, mit Ammoniak vereinigen sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, ebenso mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Typentheorie fasst die Aldehyde als Verbindungen auf, die sich vom Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, und zwar durch Substitution eines Aequivalentes H durch ein einbasisches Säureradical ableiten; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Acetaldehyd Valeraldehyd

Die Radicaltheorie hat die Aldehyde als Oxydhydrate organischer Radicale, der sogenannten Aldehydradicale, aufgefasst:

$$(C_4H_3)O, HO = \text{Acetaldehyd}, \quad (C_{10}H_9)O, HO = \text{Valeraldehyd}.$$

Durch Behandlung mit caustischem Kalk, mit alkoholischer Kalilösung oder mit Wassserstoff in *statu nascendi* können die Aldehyde in die correspondirenden Alkohole zurückverwandelt werden. Sie entstehen übrigens nicht bloss durch Oxydation der Alkohole, sondern können auch aus den correspondirenden Säuren durch Reduction der letzteren erhalten werden. So geht z. B. Aethylalkohol durch Verlust von 2 H in Aldehyd, und dieses durch Aufnahme von 2 O in Essigsäure über. $C_4H_6O_2 - 2H = C_4H_4O_2$. $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_4O_4$. Umgekehrt aber kann Essigsäure durch Austritt von 2 O in Aldehyd $= C_4H_4O_2$, und dieses durch Einführung von 2 H in Alkohol zurückverwandelt werden.

Ketone oder Acetone.

tone. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die beim Erhitzen der Alkalisalze gewisser einbasischer Säuren, der sogenannten Aldehydsäuren, erhalten werden, indem dabei zwei Aequivalente der Säure 2 Aeq. C und 4 Aeq. O als Kohlensäure verlieren, die an die Basis gebunden zurückbleibt, während 1 Aeq. eines sogenannten Ketons oder Acetons entsteht:

$$\underset{\text{2 Aeq. essigsaurer Kalk}}{2(CaO, C_4H_3O_3)} = 2(CaO, CO_2) + \underset{\text{Aceton}}{C_6H_6O_2}$$

$$\underset{\text{2 Aeq. buttersaurer Kalk}}{2(CaO, C_8H_7O_3)} = 2(CaO, CO_2) + \underset{\text{Butyron}}{C_{14}H_{14}O_2}$$

Ueber die Constitution der Ketone, meist flüchtige aromatisch riechende Flüssigkeiten, hat die Radicaltheorie keine zu allgemeiner Anerkennung gelangte Theorie aufgestellt, nach der Typentheorie werden sie vom Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ abgeleitet, indem in selbem 1 Aeq. H durch

ein einbasisches Säureradical, das andere durch ein einatomiges Alkoholradical vertreten ist; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$$

Aceton Butyron Valeron

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* gehen sie unter Aufnahme von 2 H in einen einatomigen Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgehalt über.

Amide.

Unter diesem Namen, mit welchem man die sogenannten **Amidbasen** nicht verwechseln darf, versteht man eine Gruppe meist krystallisirbarer Verbindungen, welche zuweilen aus den Ammoniumoxydsalzen organischer Säuren durch Austritt von 2 Aeq. HO entstehen, aber auch auf mehrfach andere Weise, so namentlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Säureradicale gebildet werden, und welche nun auch allgemein von der Typentheorie als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradicale vertreten ist; z. B.:

Amide.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

Benzamid Succinamid Citramid

Vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ sich ableitende Amide werden auch wohl **Monamide**, vom Typus $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ abgeleitete **Diamide** endlich vom Typus $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ abstammende **Triamide** genannt. Durch weitere Vertretung des noch unzersetzten Wasserstoffs in diesen Amiden durch dieselben Säureradicale oder andere, entstehen die sogenanten **secundären und tertiären Amide**. So ist z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Diacetamid

ein **secundäres** Amid.

Die Amide sind in ihrem chemischen Verhalten zwieschlächtige Formen; vermöge ihrer Abstammung vom Ammoniak nähern sie sich den organischen Basen und gehen in der That mit Säuren, wenngleich in der Regel lose Verbindungen ein, aber auch zu Basen haben sie, vermöge des in ihnen enthaltenen Säureradicals, einige Affinität, und verbinden sich daher auch mit gewissen Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser.

Beim Kochen mit Säuren oder mit Alkalien, zuweilen schon beim Erwärmen mit Wasser gehen sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die Säuren der in ihnen enthaltenen Säureradicale und in Ammoniak über. Salpetrige Säure restituirt das Säurehydrat und zerlegt das Ammoniak in Wasser und Stickstoff.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, verlieren sie 2 Aeq. HO und gehen in Nitrile über (siehe unten).

Die wichtigeren Bildungsweisen der Amide sind nachstehende:

1. Einwirkung von Anhydriden auf Ammoniak. So giebt Benzoësäureanhydrid mit 2 Aeq. Ammoniak: Benzamid und benzoësaures Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\text{I}}{H}_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + H_3N = \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\text{I}}{H}_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\text{I}}{H}_5O_2 \\ H_4N \end{matrix}\right\}O_2$$

Benzoësäureanhydrid — Ammoniak — Benzamid — Benzoësaures Ammoniak

2. Erhitzen der Ammoniaksalze für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, vergl. S. 61 u. 65.

3. Wechselseitige Zersetzung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Säureradicale mit Ammoniak, wobei H des Ammoniaks durch das Säureradical ersetzt wird, während H Cl, H Br, H J gebildet wird; demnach eine jener den Aminbasen völlig analoge Bildungsweise. Vergl. S. 64.

4. Zersetzung der Ester durch Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren.

So giebt Essigsäureäthyläther und Ammoniak Acetamid und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\text{I}}{H}_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_4\overset{\text{I}}{H}_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_4\overset{\text{I}}{H}_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Essigäther — Acetamid — Alkohol

Imide

Imide. sind Verbindungen, entstanden aus Ammoniak durch Substitution von zwei Aequivalenten H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals oder Typus Ammoniak: secundäre Form $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$, in welchem 3 Aeq. H durch 1 Aeq. eines dreiatomigen Säureradicals, und 2 Aeq. H durch 2 Aeq. einatomiger Radicale vertreten sind; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\text{II}}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}\overset{\text{III}}{H}_5O_8 \\ (C_{12}\overset{\text{I}}{H}_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\}N_2$$

Succinimid — Phenylcitrimid

Es sind demnach die Imide nichts weiter wie eine besondere Art secundärer oder tertiärer Amide.

Anilide

ist man übereingekommen solche Amide zu nennen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil durch ein Säureradical, zum Theil durch ein Alkoholradical vertreten ist; z. B.: Anilide.

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ C_{12}\overset{\prime}{H}_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4 \\ C_{12}\overset{\prime}{H}_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4 \\ (C_{12}\overset{\prime}{H}_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{H}_5O_8 \\ (C_{12}\overset{\prime}{H}_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

Phenylacetanilid — Succinanil — Succinanilid — Citranilid.

Nitrile

sind Körper, welche aus den Ammoniumoxydsalzen gewisser organischer Säuren durch Verlust von 4 Aeq. HO entstehen, wenn die Säure eine einbasische war, durch Verlust von 8 und respective 12 Aequivalenten, wenn die Säuren zweibasisch oder dreibasisch sind: Nitrile.

$$NH_4O, C_4H_3O_3 - 4HO = C_4H_3N$$

Essigsaures Ammoniumoxyd — Acetonitril

Die Nitrile können betrachtet werden und erscheinen nach gewissen Reactionen als Ammoniak, in welchem die 3 Aeq. H durch ein dreiatomiges Alkoholradical ersetzt sind, nach anderen Reactionen kann man sie aber als die Cyanverbindungen einatomiger Alkoholradicale ansehen und vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ableiten. So kann das Acetonitril geschrieben werden:

$$C_4\overset{\prime\prime\prime}{N}_3\} N \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix} C_2\overset{\prime}{N} \\ C_2\overset{\prime}{H}_3 \end{matrix}\right\}$$

Acetonitril • Methylcyanür

Diesem Doppelgesichte, welches die Nitrile zeigen, entsprechen auch die Bildungsweisen; man erhält sie nämlich nicht nur in der oben angegebenen Weise aus den Ammoniumoxydsalzen, sondern auch durch Einwirkung von Cyankalium auf die Jod- oder Bromverbindung von Alkoholradicalen. So erhält man das Propionitril C_6H_5N durch Erbitzen von propionsaurem Ammoniumoxyd, und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cyankalium u. s. w.

Charakteristisch für die Nitrile ist ferner, dass sie unter Aufnahme von 4 Aeq HO wieder in die Ammoniaksalze der ursprünglichen Säuren übergehen, und sich mit Wasserstoff in *statu nascendi* direct zu Aminbasen vereinigen.

$$C_4H_5N + 4H = C_4H_7N$$

Acetonitril — Aethylamin

Aminsäuren.

Man versteht darunter eine Gruppe stickstoffhaltiger organischer Säuren, welche man als saure Amide betrachten kann, und deren Bildungsweisen in der That denen der eigentlichen oder neutralen Amide analog sind. Sie verhalten sich zu letzteren wie die Ammoniumbasen zu den Aminbasen, und werden wie die Ammoniumbasen vom Typus Ammoniumoxydhydrat abgeleitet. Da aber dieser Typus dasselbe ist wie der Typus Ammoniak-Wasser, so kann man der Anschauung über die Constitution der Aminsäuren einen zweifachen Ausdruck geben. Man kann sie bezeichnen als Ammoniumoxydhydrat, in welchem 2 Aeq. H des Ammoniums durch ein zweibasisches Säureradical vertreten sind, oder man kann sagen, die Aminsäuren entständen dadurch, dass die zwei Moleküle des Wassers und Ammoniaks durch ein 2 Aeq. H dieser Moleküle vertretendes Säureradical zu einem Molekül vereinigt werden; z. B.:

Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}NH_2\,\overset{''}{C_2}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Carbaminsäure $\left.\begin{matrix}NH_2\,C_8\overset{''}{H_4}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Succinaminsäure

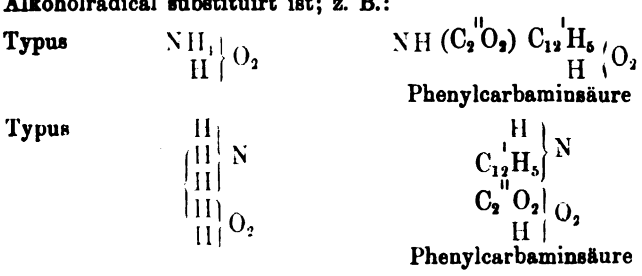
Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Carbaminsäure $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H_4}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Succinaminsäure

Aminsäuren bilden sich: 1. durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze mehrbasischer Säuren; 2. durch Einwirkung von Anhydriden mehrbasischer Säuren auf Ammoniak; 3. durch Kochen von Imiden mit verdünntem Ammoniak.

Dies sind die allgemeinen Bildungsweisen.

Aetheraminsäuren.

Die Aetheraminsäuren unterscheiden sich von den Aminsäuren dadurch, dass im Typus Ammoniumoxydhydrat oder Ammoniak-Wasser ausser zwei durch ein zweibasisches Säureradical vertretenen Aequivalenten Wasserstoff noch ein drittes Aequivalent H, und zwar durch ein einatomiges Alkoholradical substituirt ist; z. B.:



Amidosäuren.

Amidosäuren.

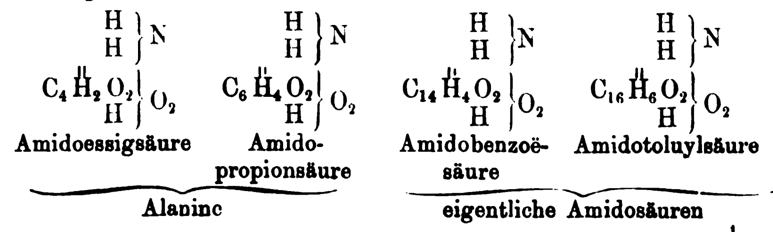
Man versteht darunter eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Verbindungen die zum Theil den Charakter von schwachen Säuren, zum Theil den sehr schwacher Basen zeigen. Doch können in beiden die typischen H-Aeq. ebensowohl durch Säureradicale wie durch Metalle vertreten werden. Alanine pflegt man auch wohl jene Amidosäuren zu nennen, deren Charakter ein mehr elektropositiver ist, und Amidosäuren im engeren Sinne diejenigen Glieder, bei welchen der saure Charakter mehr hervortritt.

Alle diese Verbindungen leiten sich ab vom Typus Ammoniak-Wasser

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und zwar in der Weise, dass 1 Aeq. H des Ammoniaks und 1 Aeq. H des Wassers durch ein zweiatomiges Säureradical vertreten und dadurch die beiden Typen zusammengehalten sind. Von den eigentlichen Aminsäuren unterscheiden sie sich daher nicht durch ihren Typus, wohl aber dadurch, dass sie nicht wie diese starke Säuren sind, und endlich dadurch, dass die Amidosäuren nicht mehr die ursprünglichen Säureradicale enthalten, sondern Säureradicale, welche 1 H weniger enthalten, wie die ursprünglichen, oder in denen das eine Atom H selbst wieder durch NH_2 (d. h. Amid) ersetzt wird. Letzterer Ausdruck erläutert besonders, warum diese Kösper keine entschiedenen Säuren mehr sind.

Beispiele von Amidosäuren sind:



Die Amidoessigsäure enthält nicht mehr das Radical Acetyl $C_4 H_3 O_2$, sondern das Radical $C_4 H_2 O_2$ oder sie enthält das Radical $C_4 H_2 (NH_2) O_2$, d. h. Acetyl, in welchem 1 H durch NH_2 (Amid) ersetzt ist, u. s. w.

Die Alanine sind Bestandtheile des Thierorganismus, oder Zersetzungsproducte von thierischen Stoffen. Künstlich erhält man sie:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf einfach gechlorte oder gebromte Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$. 2. Synthetisch durch Behandlung der Ammoniakverbindungen der Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure.

Die eigentlichen Amidosäuren werden durch Reduction der Nitrosäuren mittelst Wasserstoff in *statu nascendi* oder mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, giebt es noch andere, die natürliche Familien organischer Stoffe umfassen, welche eine gewisse Gemeinsamkeit der Charaktere zeigen, ohne dass jedoch diese Gemeinsamkeit in ihrer chemischen Constitution, die entweder hier nicht bekannt ist oder nicht in Frage kommt, zu suchen wäre.

Man spricht durch derartige Bezeichnungen übrigens nur aus, dass man gewisse Stoffe nach ihren hervorragenderen Eigenschaften in Familien zusammenfasst, weil man sie noch nicht wissenschaftlich gruppiren kann oder weil es in physiologischer, technischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

Kohlehydrate.

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenter, aus C, H und O bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und O zu gleichen Aequivalenten enthalten, somit gewissermassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $C_x H_n O_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile.

Fette.

2. Fette. — Eine generisch-physiologische Bezeichnung für eine Reihe durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere erzeugter Stoffe von sehr übereinstimmenden Eigenschaften. So wie sie in der Natur vorkommen, sind sie Gemenge gewisser chemischer Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Die Constitution dieser chemischen Verbindungen ist grossentheils gekannt.

Aetherische Oele.

3. Aetherische oder flüchtige Oele. — Meistentheils flüssige, zuweilen aber auch feste Körper, wenn sie flüssig sind von ölartiger Consistenz, flüchtig, und von durchdringendem, charakteristischem, zuweilen sehr angenehmem Geruche. Sie sind vorzugsweise Producte des pflanzlichen Organismus, und so wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener theils sauerstofffreier, theils sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die ihrer Constitution nach häufig verschieden sind. Unter dieser Bezeichnung sind daher chemische Verbindungen von oft sehr verschiedenem Typus, gemeinsamer äusserer Charaktere wegen zusammengeworfen: Aldehyde, Ester, Aethersäuren, Säuren u. s. w.

Harze.

4. Harze. — Ebenfalls vielfach natürlich als Producte des Pflanzenlebens erzeugte, aus C, H und O bestehende Stoffe, häufig durch Oxydation der ätherischen Oele entstanden, von gemeinsamen physikalischen Charakteren. Auch sie sind, wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener Verbindungen. Ihre Constitution ist übrigens noch wenig erforscht. Viele sind wichtige Arzneistoffe.

Gerbstoffe.

5. Gerbstoffe oder Gerbsäuren. Eine Reihe stickstofffreier organischer Säuren, ausgezeichnet durch herben adstringirenden Geschmack, durch die Fähigkeit, mit Leim und thierischen Membranen unlösliche Verbindungen zu erzeugen (Leder), und durch die meisten Metalloxyde gefällt zu werden. Sie sind Producte des Pflanzenlebens und ihre chemische Constitution ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Bitterstoffe.

6. Bitterstoffe. — Ternär zusammengesetzte, aus C, H und O bestehende organische, meist krystallisirbare organische Verbindungen von intensiv bitterem Geschmack. Rationelle Formeln fehlen meistens. Einige davon gehören in die nächstfolgende Gruppe.

Glukoside.

7. Glukoside. — Alle hierher gehörigen Stoffe sind dadurch charakterisirt, dass sie theils durch Einwirkung von Fermenten, theils durch Säuren und Alkalien sich in Traubenzucker und einen zweiten theils harzartigen, theils krystallisirbaren Stoff spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Sie bestehen alle aus C, H und O, sind Producte des Pflanzenlebens, und es gehören hieher mehrere Gerbstoffe und Bitterstoffe, auch einige Harze.

Farbstoffe.

8. Farbstoffe oder Pigmente. — Meist aus C, H und O bestehende amorphe oder krystallisirbare Materien von ausgezeichneter Farbe oder fähig, unter gewissen Bedingungen in gefärbte Stoffe überzugehen. Sie sind meist Producte des Pflanzen- und Thierlebens, und ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution nach im Allgemeinen wenig bekannt. Die pflanzlichen Pigmente, so wie sie gewonnen und verwendet werden, sind Gemenge mehrerer, oft sehr verschiedener Verbindungen.

Albuminate

9. Albuminate. — Stoffe, die die wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile des Blutes und Fleisches der Thiere bilden, auch im Pflanzenreiche vorkommen, aber noch nie auf künstlichem Wege erzeugt sind. Sie bestehen aus C, H, N, O und S, sind amorph oder organisirt, und leiten sich alle vom Albumin oder Eiweissstoff, als ihrer Muttersubstanz ab. Ihre chemische Constitution ist noch gänzlich unbekannt.

Die wesentlichen allgemeinen Eigenschaften dieser Familien werden im speciellen Theile noch näher erörtert werden.

Nachstehend geben wir in einem Schema eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigeren Radicale, und dann in einzelnen Tabellen die Ableitung der oben näher entwickelten Gruppen organischer Verbindungen von den Typen der Gerhardt'schen Theorie, wodurch wir das Verständniss und die Uebersicht wesentlich zu fördern und die Einprägung des Systems überhaupt sehr zu erleichtern hoffen.

Alkoholradicale Reihe: $\overset{\mid}{C_n}H_{n+1}$ einatomig		Säureradicale Reihe $C_n H_{n-1} O_2$ einatomig	
$\overset{\mid}{C_2}H_3$	= Methyl	$C_2\overset{\mid}{H}O_2$	= Formyl
$\overset{\mid}{C_4}H_5$	= Aethyl	$C_4\overset{\mid}{H_3}O_2$	= Acetyl
$\overset{\mid}{C_6}H_7$	= Propyl	$C_6\overset{\mid}{H_5}O_2$	= Propionyl
$\overset{\mid}{C_8}H_9$	= Butyl	$C_8\overset{\mid}{H_7}O_2$	= Butyryl
$\overset{\mid}{C_{10}}H_{11}$	= Amyl	$C_{10}\overset{\mid}{H_9}O_2$	= Valeryl
$\overset{\mid}{C_{12}}H_{13}$	= Caproyl	$C_{12}\overset{\mid}{H_{11}}O_2$	= Capronyl
$\overset{\mid}{C_{14}}H_{15}$	= Heptyl	$C_{14}\overset{\mid}{H_{13}}O_2$	= Oenanthyl
$\overset{\mid}{C_{16}}H_{17}$	= Octyl	$C_{16}\overset{\mid}{H_{15}}O_2$	= Capryl
$\overset{\mid}{C_{18}}H_{19}$	= Pelargyl	$C_{18}\overset{\mid}{H_{17}}O_2$	= Pelargonyl
$\overset{\mid}{C_{20}}H_{21}$	= Rutyl	$C_{20}\overset{\mid}{H_{19}}O_2$	= Caprinyl
$\overset{\mid}{C_{22}}H_{23}$	= Unbenannt	—	
$\overset{\mid}{C_{24}}H_{25}$	= Lauryl	$C_{24}\overset{\mid}{H_{23}}O_2$	= Laurinyl
$\overset{\mid}{C_{26}}H_{27}$	= Cocyl	—	
$\overset{\mid}{C_{28}}H_{29}$	= Myryl	$C_{28}\overset{\mid}{H_{27}}O_2$	= Myristyl
$\overset{\mid}{C_{30}}H_{31}$	= Unbenannt	—	
$\overset{\mid}{C_{32}}H_{33}$	= Cetyl	$C_{32}\overset{\mid}{H_{31}}O_2$	= Palmityl
		$C_{36}\overset{\mid}{H_{35}}O_2$	= Stearyl
		$C_{50}\overset{\mid}{H_{49}}O_2$	= Hyänyl
$\overset{\mid}{C_{54}}H_{55}$	= Ceryl	$C_{54}\overset{\mid}{H_{53}}O_2$	= Cerotyl
$\overset{\mid}{C_{60}}H_{61}$	= Myricyl	$C_{60}\overset{\mid}{H_{59}}O_2$	= Melissyl

Alkoholradicale Reihe $\overset{\mid\mid\mid}{C_n}H_{n-1}$ dreiatomig		Säureradicale Reihe $C_n H_{n-3} O_2$ dreiatomig	
$\overset{\mid\mid\mid}{C_2}H$	= Formonyl		
$\overset{\mid\mid\mid}{C_4}H_3$	= Acetonyl		
$\overset{\mid\mid\mid}{C_6}H_5$	= Glyceryl	$C_6\overset{\mid\mid\mid}{H_3}O_2$	= Glycerinyl

Alkoholradicale einatomig		Säureradicale einatomig	
$\overset{\mid}{C_{18}}H_9$	= Styryl	$C_{18}\overset{\mid}{H_7}O_2$	= Cinnamyl
$C_{16}\overset{\mid}{H_9}O_2$	= Anisyl	$C_{16}\overset{\mid}{H_7}O_4$	= Anisoyl
$\overset{\mid}{C_{20}}H_7$	= Naphtyl	$C_{20}\overset{\mid}{H_5}O_4$	= Oxynaphtyl

Alkoholradicale Reihe $\overset{\mid\mid}{C_n}H_n$ zweiatomig		Säureradica[l] Reihe $C_n \overset{\mid\mid}{H}_{n-2}$ (zweiatomig	
$\overset{\mid\mid}{C_2}H_2$	= Methylen	$C_2\overset{\mid\mid}{O_2}$	= Carbon
$\overset{\mid\mid}{C_4}H_4$	= Aethylen	$C_4\overset{\mid\mid}{H_2}O_2$	= Glycol
$\overset{\mid\mid}{C_6}H_6$	= Propylen	$C_6\overset{\mid\mid}{H_4}O_2$	= Lactyl
$\overset{\mid\mid}{C_8}H_8$	= Butylen	$C_8\overset{\mid\mid}{H_6}O_2$	= Butilac
$\overset{\mid\mid}{C_{10}}H_{10}$	= Amylen	$C_{10}\overset{\mid\mid}{H_8}O_2$	= Valerol tyl
$\overset{\mid\mid}{C_{12}}H_{12}$	= Hexylen		
$\overset{\mid\mid}{C_{14}}H_{14}$	= Heptylen	$C_{12}\overset{\mid\mid}{H_{10}}O_2$	= Leucyl
$\overset{\mid\mid}{C_{16}}H_{16}$	= Caprylen		
$\overset{\mid\mid}{C_{18}}H_{18}$	= Pelargylen		
—			
$\overset{\mid\mid}{C_{32}}H_{32}$	= Ceten		
—			
$\overset{\mid\mid}{C_{54}}H_{54}$	= Ceroten		
$\overset{\mid\mid}{C_{60}}H_{60}$	= Melen		

Alkoholradicale

Reihe $\overset{\mid}{C_n}H_{n-7}$ einatomig I.		Isomere Reihe einatomig II.	
$\overset{\mid}{C_{12}}H_5$	= Phenyl	—	
$\overset{\mid}{C_{14}}H_7$	= Cresyl	$\overset{\mid}{C_{14}}H_7$	= Benzyl
$\overset{\mid}{C_{16}}H_9$	= Phloryl	$\overset{\mid}{C_{16}}H_9$	= Tolyl
—		$\overset{\mid}{C_{18}}H_{11}$	= Cumyl
$\overset{\mid}{C_{20}}H_{13}$	= Thymyl	$\overset{\mid}{C_{20}}H_{13}$	= Cymyl

Alkoholradicale Reihe $\overset{\mid\mid}{C_n}H_{n-2}$	
$\overset{\mid\mid}{C_4}H_2$	= Acetylen
$\overset{\mid\mid}{C_6}H_4$	= Allylen
$\overset{\mid\mid}{C_8}H_6$	= Crotonylen
$\overset{\mid\mid}{C_{10}}H_8$	= Valerylen

Säureradicale
Reihe $C_n\overset{II}{H}_{n-4}O_4$
zweiatomig

—

Formel	Name
$C_4{}^{II}O_4$	Oxalyl
$C_6\overset{II}{H}_2O_4$	Malonyl
$C_8\overset{II}{H}_4O_4$	Succinyl
$C_{10}\overset{II}{H}_6O_4$	Pyrotartryl
$C_{12}\overset{II}{H}_8O_4$	Adipyl
$C_{14}\overset{II}{H}_{10}O_4$	Pimelyl
$C_{16}\overset{II}{H}_{12}O_4$	Suberyl
$C_{18}\overset{II}{H}_{14}O_4$	Anchoyl
$C_{20}\overset{II}{H}_{16}O_4$	Sebacyl

Alkoholradicale
Reihe $C_n{}^{I}H_{n-1}$
einatomig

Formel	Name
$C_2\overset{I}{H}$	Formoyl
$C_4\overset{I}{H}_3$	Vinyl
$C_6\overset{I}{H}_5$	Allyl

Säureradicale
Reihe $C_nH_{n-3}O_2$
einatomig

Formel	Name
$C_6\overset{I}{H}_3O_2$	Acryl
$C_8\overset{I}{H}_5O_2$	Crotonyl
$C_{10}\overset{I}{H}_7O_2$	Angelicyl
$C_{12}\overset{I}{H}_9O_2$	Pyrotereb[yl]
$C_{14}\overset{I}{H}_{11}O_2$	Damalyl
$C_{30}\overset{I}{H}_{27}O_2$	Cimicyl
$C_{32}\overset{I}{H}_{29}O_2$	Hypogäyl
$C_{36}\overset{I}{H}_{33}O_2$	Oleyl
$C_{38}\overset{I}{H}_{35}O_2$	Balänyl
$C_{44}\overset{I}{H}_{41}O_2$	Erucyl

Säureradicale

[R]eihe $C_n\overset{I}{H}_{n-9}O_2$ einatomig I.	Isomere Reihe einatomig II.	Reihe $C_n\overset{II}{H}_{n-10}O_2$ zweiatomig I.	Isomere Reihe zweiatomig II.	Reihe $C_n\overset{II}{H}_{n-}$[…] zweiatom[ig]
?				
[C]$_{14}\overset{I}{H}_5O_2$ = Salyl	$C_{14}\overset{I}{H}_5O_2$ = Benzoyl	$C_{14}\overset{II}{H}_4O_2$ = Salicyl	$C_{14}\overset{II}{H}_4O_2$ = Oxybenzoyl	[Terep[h]…]
[C]$_{16}\overset{I}{H}_7O_2$ = Alpha-toluyl	$C_{16}\overset{I}{H}_7O_2$ = Toluyl	$C_{16}\overset{II}{H}_6O_2$ = Cresotyl	$C_{16}\overset{II}{H}_6O_2$ = Oxytoluyl	$C_{16}\overset{II}{H}_4O_4$ = Ph[…]
	$C_{18}\overset{I}{H}_9O_2$ = Cumoyl	$C_{18}\overset{II}{H}_8O_2$ = Phloretyl	—	$C_{18}\overset{II}{H}_6O_4$ = In[…]
	$C_{20}\overset{I}{H}_{11}O_2$ = Cymoyl	—	$C_{20}\overset{II}{H}_{10}O_2$ = Oxycymoyl	
	$C_{22}\overset{I}{H}_{13}O_2$ = Homo-cymoyl	$C_{22}\overset{II}{H}_{12}O_2$ = Thymo-tyl	—	

Säureradicale
zweiatomig

Formel	Name
$C_6{}^{II}O_6$	Mesoxalyl
$C_8{}^{II}O_4$	Mellithyl
$C_8\overset{II}{H}_2O_4$	Fumaryl
$C_{10}{}^{II}O_6$	Krokonyl
$C_{20}\overset{II}{H}_{14}O_4$	Camphoryl

Säureradicale
dreiatomig

Formel	Name
$C_8\overset{III}{H}_3O_4$	Malyl
$C_{10}\overset{III}{H}O_6$	Rhodizonyl
$C_{10}\overset{III}{H}_5O_{12}$	Leukonyl
$C_{12}\overset{III}{H}_3O_6$	Aconityl
$C_{14}\overset{III}{H}O_6$	Chelidonyl
$C_{14}\overset{III}{H}O_8$	Mekonyl

Säureradicale
vier- und mehratomi[g]

Formel	Name
$C_8\overset{IV}{H}_2O_4$	Tartryl
$C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6$	Citryl
$C_{14}\overset{IV}{H}_6O_4$	Chinyl
$C_{12}\overset{VI}{H}_4O_4$	Mucyl. Saccharyl

Haloidradicale.

Formel	Name
$C_2{}^{I}N$	Cyan
$C_4{}^{II}N_2$	Dicyan
$C_6{}^{III}N_3$	Tricyan
$C_{18}{}^{III}N_{13}$	Mellan

Metallhaltige Haloidradicale.

Formel	Name
$C_6\overset{II}{N}_3Fe_2$	Ferrocyan
$C_{12}\overset{III}{N}_6Fe_2$	Ferridcyan
$C_{12}\overset{III}{N}_6Co_2$	Cobaltidcyan
$C_4\overset{I}{N}_2Pt$	Platinocyan

TABELLE II.

Typus Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die einatomigen Radicale. 2. Die zweiatomigen Radicale. 3. Die einatomigen Hydrüre. 4. Die Aldehyde. 5. Die Ketone. 6. Gewisse Metallradicale; z. B.

$\left.\begin{matrix} C_2\overset{\mid}{H}_3 \\ C_2\overset{\mid}{H}_3 \end{matrix}\right\}$ Methyl (einatomiges Radical, zwei Atome zu einem Molekül vereinigt)	$C_8\overset{\mid\mid}{H}_4O_4\}$ Succinyl (zweiatomiges Säure-radical)	$\left.\begin{matrix} C_2\overset{\mid}{H}_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ Methylhydrür (Hydrür)
$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\mid}{H}_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Aldehyd	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\mid}{H}_3O_2 \\ C_2\overset{\mid}{H}_3 \end{matrix}\right\}$ Aceton (Keton)	$\left.\begin{matrix} (C_2\overset{\mid}{H}_3)_2, As \\ (C_2\overset{\mid}{H}_3)_2, As \end{matrix}\right\}$ Arsendimethyl (Metallradical)

$C_2\overset{\mid}{H}_3 = 1$ Atom Methyl (einatomig)

$C_4\overset{\mid}{H}_3O_2 = 1$ „ Acetyl (einatomig)

$2(C_2\overset{\mid}{H}_3)As = 1$ „ Arsendimethyl (einatomig)

$C_8\overset{\mid\mid}{H}_4O_4 = 1$ „ Succinyl (zweiatomig)

TABELLE III.

Typus Chlorwasserstoff (Bromwasserstoff, Jodwasserstoff)	I.	II.	III.
	$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Haloidäther einatomiger Alkohole. 2. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre einatomiger Säureradicale. 3. Die Chlorüre etc. mehratomiger Alkohole. 4. Die Chlorüre mehrbasischer Säureradicale:

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4H_5} \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Aethylchlorür
(Haloidäther)

$\left.\begin{matrix} C_4\overset{I}{H_3}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Acetylchlorür
(Chlorüre einbasischer Säureradicale)

$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_4H_4} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
Aethylenchlorür
(Haloidäther zweiatomiger Alkohole)

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H_4}O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
Succinylchlorür
(Chlorüre zweibasischer Säuren)

$\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6H_5} \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$
Glycerylbromür
(Haloidäther dreiatomiger Alkohole)

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4H_5} = \text{Aethyl} \\ C_4\overset{I}{H_3}O_2 = \text{Acetyl} \end{matrix}\right\}$ einatomig äq. 1 H

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{II}{H_4}O_4 = \text{Succinyl} \\ \overset{II}{C_4H_4} = \text{Aethylen} \end{matrix}\right\}$ zweiatomig äq. 2 H

$\left.\overset{III}{C_6H_5} = \text{Glyceryl}\right\}$ dreiatomig äq. 3 H

TABELLE IV.

Typus Wasser.

Primäre Form $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Von dem Typus Wasser primäre Form leiten sich ab: 1. Die einatomigen Alkohole. 2. Ihre Aether. 3. Die einbasischen Säuren und ihre Salze. 4. Die zusammengesetzten Aether einbasischer Säuren. 5. Die gemischten Aether. 6. Die Anhydride ein- und zweibasischer Säuren. 7. Die Aether zweiatomiger Alkohole.

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_5}\\\overset{\prime}{C_4H_5}\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\\overset{\prime}{C_4H_5}\end{matrix}\right\}O_2$
Aethylalkohol (Alkohole)	Aethyläther (Aether)	Essigsäure (einbasische Säuren)	Essigsaure Salze (Salze einbas. Säuren)	Essigsaures Aethyl (zusammengesetzte Aether)

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_5}\\\overset{\prime}{C_{10}H_{11}}\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$C_6\overset{\prime\prime}{H_4}O_2\}O_2$	$\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\}O_2$
Aethyl-Amyläther (gemischte Aether)	Essigsäureanhydrid (Anhydride einbasischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zweibasischer Säuren)	Aethylenäther

---

$\overset{\prime}{C_4H_5}$ = Aethyl }
$\overset{\prime}{C_{10}H_{11}}$ = Amyl } einatomig, d. h. äq. 1 H
$C_4\overset{\prime}{H_3}O_2$ = Acetyl }
$C_6\overset{\prime\prime}{H_4}O_2$ = Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H
$\overset{\prime\prime}{C_4H_4}$ = Aethylen, zweiatomig
M = ein beliebiges Metall

TABELLE V.

Typus Wasser.

Secundäre Form $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Von dem Typus Wasser secundäre Form leiten sich ab: 1. Die **zweiatomigen Alkohole** oder **Glycole**. 2. Die **zweiatomigen einbasischen** und die **zweiatomigen zweibasischen Säuren**. 3. Die **Salze zweiatomiger** (ein- und zweibasischer) **Säuren**. 4. Die **zusammengesetzten Aether zweiatomiger** (ein- und zweibasischer Säuren). 5. Die **Aethersäuren**. 6. Die **Salze der Aethersäuren derartiger Säuren**.

$\left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H}_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{''}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{''}{H}_4O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H\,.\,M \end{matrix}\right\} O_4$
Aethylenalkohol (zweiat. Alkohole oder Glycole)	Salicylsäure (zweiatomige einbasische Säure)	Salicylsaure Salze	Bernsteinsäure (zweibasische Säuren)	Neutrale bernsteinsaure Salze	Saure bernsteinsaure Salze

$\left.\begin{matrix} C_2\overset{'}{H}_3 \\ C_{14}\overset{''}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ (C_2\overset{'}{H}_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H\,.\,C_4\overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{'}{H}_5 \\ C_{14}\overset{''}{H}_4O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ C_4\overset{'}{H}_5\,.\,K \end{matrix}\right\} O_4$
Methylsalicylsäure	Bernsteinsaures Methyl (zusammengesetzte Aether zweibasischer Säuren)	Aetherbernsteinsäure (Aethersäuren zweibasischer Säuren)	Methylsalicylsaures Kalium	Aetherbernsteinsaures Kalium

---

$C_4\overset{''}{H}_4$ = Aethylen
$C_{14}\overset{''}{H}_4O_2$ = Salicyl } zweiatomig, d. h. äq. 2 H
$C_8\overset{''}{H}_4O_4$ = Succinyl

$C_2\overset{'}{H}_3$ = Methyl
$C_4\overset{'}{H}_5$ = Aethyl } einatomig, äq. 1 H

M = ein beliebiges Metall

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, giebt es noch andere, die natürliche Familien organischer Stoffe umfassen, welche eine gewisse Gemeinsamkeit der Charaktere zeigen, ohne dass jedoch diese Gemeinsamkeit in ihrer chemischen Constitution, die entweder hier nicht bekannt ist oder nicht in Frage kommt, zu suchen wäre.

Man spricht durch derartige Bezeichnungen übrigens nur aus, dass man gewisse Stoffe nach ihren hervorragenderen Eigenschaften in Familien zusammenfasst, weil man sie noch nicht wissenschaftlich gruppiren kann oder weil es in physiologischer, technischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

Kohlehydrate.

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenter, aus C, H und O bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und O zu gleichen Aequivalenten enthalten, somit gewissermassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $C_x H_n O_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile.

Fette.

2. Fette. — Eine generisch-physiologische Bezeichnung für eine Reihe durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere erzeugter Stoffe von sehr übereinstimmenden Eigenschaften. So wie sie in der Natur vorkommen, sind sie Gemenge gewisser chemischer Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Die Constitution dieser chemischen Verbindungen ist grossentheils gekannt.

Aetherische Oele.

3. Aetherische oder flüchtige Oele. — Meistentheils flüssige, zuweilen aber auch feste Körper, wenn sie flüssig sind von ölartiger Consistenz, flüchtig, und von durchdringendem, charakteristischem, zuweilen sehr angenehmem Geruche. Sie sind vorzugsweise Producte des pflanzlichen Organismus, und so wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener theils sauerstofffreier, theils sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die ihrer Constitution nach häufig verschieden sind. Unter dieser Bezeichnung sind daher chemische Verbindungen von oft sehr verschiedenem Typus, gemeinsamer äusserer Charaktere wegen zusammengeworfen: Aldehyde, Ester, Aethersäuren, Säuren u. s. w.

Harze.

4. Harze. — Ebenfalls vielfach natürlich als Producte des Pflanzenlebens erzeugte, aus C, H und O bestehende Stoffe, häufig durch Oxydation der ätherischen Oele entstanden, von gemeinsamen physikalischen Charakteren. Auch sie sind, wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener Verbindungen. Ihre Constitution ist übrigens noch wenig erforscht. Viele sind wichtige Arzneistoffe.

5. Gerbstoffe oder Gerbsäuren. Eine Reihe stickstofffreier organischer Säuren, ausgezeichnet durch herben adstringirenden Geschmack, durch die Fähigkeit, mit Leim und thierischen Membranen unlösliche Verbindungen zu erzeugen (Leder), und durch die meisten Metalloxyde gefällt zu werden. Sie sind Producte des Pflanzenlebens und ihre chemische Constitution ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Gerbstoffe.

6. Bitterstoffe. — Ternär zusammengesetzte, aus C, H und O bestehende organische, meist krystallisirbare organische Verbindungen von intensiv bitterem Geschmack. Rationelle Formeln fehlen meistens. Einige davon gehören in die nächstfolgende Gruppe.

Bitterstoffe.

7. Glukoside. — Alle hierher gehörigen Stoffe sind dadurch charakterisirt, dass sie theils durch Einwirkung von Fermenten, theils durch Säuren und Alkalien sich in Traubenzucker und einen zweiten theils harzartigen, theils krystallisirbaren Stoff spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Sie bestehen alle aus C, H und O, sind Producte des Pflanzenlebens, und es gehören hieher mehrere Gerbstoffe und Bitterstoffe, auch einige Harze.

Glukoside.

8. Farbstoffe oder Pigmente. — Meist aus C, H und O bestehende amorphe oder krystallisirbare Materien von ausgezeichneter Farbe oder fähig, unter gewissen Bedingungen in gefärbte Stoffe überzugehen. Sie sind meist Producte des Pflanzen- und Thierlebens, und ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution nach im Allgemeinen wenig bekannt. Die pflanzlichen Pigmente, so wie sie gewonnen und verwendet werden, sind Gemenge mehrerer, oft sehr verschiedener Verbindungen.

Farbstoffe.

9. Albuminate. — Stoffe, die die wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile des Blutes und Fleisches der Thiere bilden, auch im Pflanzenreiche vorkommen, aber noch nie auf künstlichem Wege erzeugt sind. Sie bestehen aus C, H, N, O und S, sind amorph oder organisirt, und leiten sich alle vom Albumin oder Eiweissstoff, als ihrer Muttersubstanz ab. Ihre chemische Constitution ist noch gänzlich unbekannt.

Albuminate.

Die wesentlichen allgemeinen Eigenschaften dieser Familien werden im speciellen Theile noch näher erörtert werden.

Nachstehend geben wir in einem Schema eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigeren Radicale, und dann in einzelnen Tabellen die Ableitung der oben näher entwickelten Gruppen organischer Verbindungen von den Typen der Gerhardt'schen Theorie, wodurch wir das Verständniss und die Uebersicht wesentlich zu fördern und die Einprägung des Systems überhaupt sehr zu erleichtern hoffen.

TABELLE VIII.

Typus Schwefelwasserstoff. Primäre Form $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ Secundäre Form $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$ Tertiäre Form $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}S_6$

Von dem Typus Schwefelwasserstoff leiten sich ab: 1. Die Mercaptane ein-, zwei- und dreiatomiger Alkohole. 2. Die Sulfäther. 3. Einbasische organische Thiosäuren, ihre Anhydride und Ester. 4. Mehrbasische Thiosäuren, ihre Salze und Ester.

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_5}\\H\end{matrix}\right\}S_2$ Aethylmercaptan (Mercaptane)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$ Aethylenmercaptan	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}S_6$ Glycerinmercaptan	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_5}\\\overset{\prime}{C_4H_5}\end{matrix}\right\}S_2$ Aethylsulfür (Sulfäther)	$\overset{\prime\prime}{C_2H_2}\}S_2$ Methylensulfür
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\\\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\end{matrix}\right\}S_4$ Diäthylensulfür (zweiatomiger Sulfäther)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_3O_2}\\H\end{matrix}\right\}S_2$ Thiacetsäure (einbas. Thiosäure)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_3O_2}\\M\end{matrix}\right\}S_2$ Thiacetsaure Salze	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_3O_2}\\\overset{\prime}{C_4H_5}\end{matrix}\right\}S_2$ Thiacetsaures Aethyl (Zus. Aether einbas. Thiosäuren)	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4H_3O_2}\\\overset{\prime}{C_4H_3O_2}\end{matrix}\right\}S_2$ Thiacetsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2S_2}\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2S_2}\\M_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonate	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2S_2}\\(\overset{\prime}{C_2H_3})_2\end{matrix}\right\}S_4$ Methyldisulfocarbonat	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2S_2}\\\overset{\prime\prime}{C_4H_4}\end{matrix}\right\}S_4$ Aethylensulfocarbonat	

$\overset{\prime}{C_4H_3O_2}$ = Acetyl } einatomig, äq. 1 H
$\overset{\prime}{C_4H_5}$ = Aethyl }
$\overset{\prime\prime}{C_4H_4}$ = Aethylen } zweiatomig, äq. 2 H
$\overset{\prime\prime}{C_2S_2}$ = Sulfocarbonyl }
$\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}$ = Glyceryl, dreiatomig, äq. 3 H
$\overset{\prime}{C_2H_3}$ = Methyl, einatomig, äq. 1 H
M = ein beliebiges Metall (einatomig)

TABELLE IX.

Typus Ammoniak.

Primäre Form $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Von dem Typus Ammoniak, primäre Form, leiten sich ab: 1. Die Amid-, Imid- und Nitrilbasen. 2. Die Amide einbasischer Säuren. 3. Die Anilide einbasischer Säuren. 4. Die Imide. 5. Die Anilimide zweibasischer Säuren.

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{}H_3\\C_4\overset{|}{}H_5\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{}H_3\\C_4\overset{|}{}H_5\\C_{10}\overset{|}{}H_{11}\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methylamin (Amidbase) — Methyläthylamin (Imidbase) — Methyläthylamylamin (Nitrilbase) — Acetamid (Amide einbas. Säuren)

$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\C_4\overset{|}{}H_5\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_8\overset{||}{H}_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_8\overset{||}{H}_4O_4\\C_{12}\overset{|}{}H_5\end{matrix}\right\}N$$

Aethylacetamid (Anilide einbas. Säuren) — Succinimid (Imide zweibas. Säuren) — Succinanilimid

---

$C_2\overset{|}{}H_3$ = **Methyl**
$C_4\overset{|}{}H_5$ = **Aethyl**
$C_{10}\overset{|}{}H_{11}$ = **Amyl**
$C_{12}\overset{|}{}H_5$ = **Phenyl**
$C_4\overset{|}{H}_3O_2$ = **Acetyl**
} einatomig, äq. 1 H

$C_8\overset{||}{H}_4O_4$ = **Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H**

TABELLE X.

Typus Ammoniak.

Secundäre Form $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Diamine (primäre und abgeleitete). 2. Die Amide zweibasischer Säuren. 3. Die Anilide zweibasischer Säuren. 4. Die Imide und Anilimide dreibasischer Säuren.

$\left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4\\C_4\overset{''}{H}_4\\(C_{12}\overset{'}{H}_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{'''}{H}_3\\H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Aethylendiamin (primäre Diaminbase)	Diäthylenphenyldiamin (tertiäre Diaminbase)	Acetonyldiamin (abgeleitete Diaminbase)

$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H}_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H}_4O_4\\C_8\overset{''}{H}_4O_4\\C_8\overset{''}{H}_4O_4\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H}_4O_4\\(C_{12}\overset{'}{H}_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{'''}{H}_5O_8\\(C_{12}\overset{'}{H}_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$
Succinamid (primäre Amide zweibas. Säuren)	Trisuccinamid (tertiäre Amide zweibas. Säuren) (Diazotüre)	Succinanilid (secundäre Amide zweibas. Säuren) (Anilide)	Phenylcitrimid (Imide oder Anilimide dreibas. Säuren)

$C_{12}\overset{'}{H}_5$ = Phenyl, einatomig, äq. 1 H
$C_8\overset{''}{H}_4O_4$ = Succinyl, zweiatomig, äq. 2 H
$C_{12}\overset{'''}{H}_5O_8$ = Citryl, dreiatomig, äq. 3 H
$C_4\overset{''}{H}_4$ = Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H
$C_4\overset{'''}{H}_3$ = Acetonyl, dreiatomig, äq. 3 H

Das Citryl ist hier als dreiatomiges Radical, so wie auch in der folgenden Tabelle angenommen, während es nach neueren Untersuchungen allerdings auch als vieratomig betrachtet werden kann (vergl. Tab. I).

TABELLE XI.

Typus Ammoniak.

Tertiäre Form $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Triamine. 2. Die Amide dreibasischer Säuren. 3. Die Anilide dreibasischer Säuren.

$\left.\begin{matrix}(C_4{}^{\prime\prime}H_4)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_6{}^{\prime\prime\prime}H_5\\C_6{}^{\prime\prime\prime}H_5\\C_6{}^{\prime\prime\prime}H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_{12}{}^{\prime\prime\prime}H_5O_8\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_{12}{}^{\prime\prime\prime}H_5O_8\\(C_{12}{}^{\prime}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$
Diäthylentriamin	**Cyanäthin**	**Citramid**	**Citranilid**
(Triaminbase)	**(Triaminbase)**	**(Amide dreibasischer Säuren)**	**(Anilide dreibasischer Säuren)**

$C_{12}{}^{\prime}H_5$ = **Phenyl, einatomig, äq. 1 H**

$C_{12}{}^{\prime\prime\prime}H_5O_8$ = **Citryl, dreiatomig, äq. 3 H**

$C_4{}^{\prime\prime}H_4$ = **Aethylen, zweiatomig, äq. 2 H**

TABELLE XII.

Typus Wasserstoff-Wasser
(Chlorwasserstoff-Wasser)

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\end{matrix}$$

Von diesem Typus kann man ableiten: 1. Gewisse das Radical Sulfuryl enthaltende organische Säuren. 2. Die Oxyhydrochlorüre gewisser Radicale. 3. Die sogenannten Halbaldehyde und ihre Salze; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3\\S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_{12}\overset{\prime}{H}_5\\S_2\overset{\prime\prime}{O}_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\C_4\overset{\prime\prime}{H}_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\C_{14}\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\C_{14}\overset{\prime\prime}{H}_4O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$$

Methyldithionsäure — **Phenylschweflige Säure** — **Aethylenoxyhydrochlorür** — **Salicylige Säure** — **Salicyligsaure Salze**

$C_2\overset{\prime}{H}_3$ = **Methyl, einatomig** } äq. 1 H
$C_{12}\overset{\prime}{H}_5$ = **Phenyl, einatomig** }
$S_2\overset{\prime\prime}{O}_4$ = **Sulfuryl, zweiatomig** } äq. 2 H
$C_{14}\overset{\prime\prime}{H}_4O_2$ = **Salicyl, zweiatomig** }
$C_4\overset{\prime\prime}{H}_4$ = **Aethylen zweiatomig, äq. 2 H**
M = **ein beliebiges einatomiges Metall**

TABELLE XIII.

Typus Ammoniak-Wasser
(Ammoniumoxydhydrat)

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O_2$$

Von diesem gemischten Typus leiten sich ab: 1. Die Ammoniumbasen. 2. Die Aminsäuren. 3. Die Aetheraminsäuren. 4. Die Amidosäuren.

$\left.\begin{array}{l}C_4\overset{\prime}{H_5}\\C_4\overset{\prime}{H_5}\\C_4\overset{\prime}{H_5}\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}C_4\overset{\prime}{H_5}\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}C_2\overset{\prime\prime}{O_2}\\C_4\overset{\prime}{H_5}\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{l}H\\C_{12}\overset{\prime}{H_5}\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}C_2\overset{\prime\prime}{O_2}\\H\end{array}\right\}O_2$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N \; \left.\begin{array}{l}C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2\\H\end{array}\right\}O_2$
Teträthyliumoxydhydrat (Ammoniumbasen)	**Succinaminsäure** (Aminsäuren)	**Urethan** (Ester der Carbaminsäure)	**Phenylcarbaminsäure** (Aetheraminsäuren)	**Amidoessigsäure**

$C_4\overset{\prime}{H_5}$ = **Aethyl**; $C_{12}\overset{\prime}{H_5}$ = **Phenyl** — einatomig, äq. 1 H

$C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4$ = **Succinyl**; $C_2\overset{\prime\prime}{O_2}$ = **Carbonyl**; $C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2$ = **Glycolyl** — zweiatomig, äq. 2 H

TABELLE XIV.

Typus. Phosphorwasserstoff
Arsenwasserstoff
Antimonwasserstoff

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$$

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale. 2. Einige Arsen- und Antimonderivate der Alkoholradicale (Metallradicale).

$\left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} P$	$\left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} As$	$\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_2'H_3 \\ C_2'H_3 \end{matrix}\right\} Sb$
Triäthylphosphin (Phosphorbase)	**Triäthylarsin (Metallradical)**	**Trimethylstibin (Metallradical)**

$$\left.\begin{matrix} C_2'H_3 = \text{Methyl} \\ C_4'H_5 = \text{Aethyl} \end{matrix}\right\} \text{einatomig, d. h. äq. 1 H}$$

TABELLE XV.

Typus Phosphorwasserstoff-Wasser

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Von diesem Typus und den abgeleiteten, in denen der Phosphor durch Antimon oder Arsen ersetzt ist, leiten sich einige das Ammoniumoxydhydrat in seinem Verhalten nachahmende phosphor-, arsen- und antimonhaltige organische, stark basische Verbindungen ab:

$$\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_2'H_3 \\ C_2'H_3 \end{matrix}\right\} P \quad \left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Phosphomethylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Arsenäthylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} Sb \quad \left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Stibäthylium-oxydhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_2'H_3 \\ C_{10}'H_{11} \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} C_{10}'H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Arsendimethyl-diamyliumoxydhydrat

$$\left.\begin{matrix} C_2'H_3 = \text{Methyl} \\ C_4'H_5 = \text{Aethyl} \\ C_{10}'H_{11} = \text{Amyl} \end{matrix}\right\} \text{einatomig, d. h. äq. 1 H}$$

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Erste Reihe.

Allgemeine Formel

Alkoholradicale	Säureradicale
$C_n H_{n+1}$	$C_n H_{n-1} O_2$.

I. Alkoholradicale.

(Vergl. Tabelle I, Columne 1.)

ören omo- Reihe

Die hierher gehörigen Radicale bilden eine vielgliedrige homologe Reihe, deren Verbindungen zu den beststudirten und wichtigsten der organischen Chemie zählen.

In ihrem chemischen Charakter gleichen sie dem Wasserstoff; ihre gasförmigen und in Dampf überführbaren Verbindungen zeigen dieselben Condensationsverhältnisse wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, die isolirten sind sogar zum Theil wie der Wasserstoff brennbare Gase, und sie können auch den Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent ohne Aenderung des Volumens der Verbindungen vertreten. Sie sind einatomig, d. h., sie sind einem Aequivalent Wasserstoff äquivalent, oder mit anderen Worten: sie vertreten 1 H in den Typen.

Die Alkoholradicale dieser Reihe verbinden sich mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod, Brom und Fluor, auch mit Metallen. Letztere Verbindungen haben zuweilen den Charakter gepaarter Radicale (metallhaltige Radicale).

Verbindungen derselben.

Jedem der Alkoholradicale entspricht ein Alkohol und ein Aether, zusammengesetzte Aether oder Ester: Verbindungen von Säuren mit den Alkoholradicalen, und Aethersäuren. Die Verbindungen mit Salzbildnern sind die Haloidäther.

Aether, Alkohole, Ester, Aethersäuren, Haloidäther.

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Schwefel und den übrigen Elementen der Schwefelgruppe verhalten sich den Sulfüren der Metalle analog. Die Schwefelverbindungen bilden so wie einige Schwefelmetalle Sulfhydrate, die sogenannten Mercaptane.

Sulfüre und Mercaptane.

Durch den Einfluss oxydirender Agentien gehen die Alkohole unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in Aldehyde über, und diese verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eigenthümliche Säuren. Umgekehrt lassen sich die Säuren durch Einwirkung reducirender Agentien in die Aldehyde und diese wieder in die entsprechenden Alkohole zurückverwandeln.

Aldehyde und eigenthümliche Säuren.

Der Uebergang der Alkoholradicale in die correspondirenden Säureradicale wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$C_nH_{n+1} - 2H + 2O = C_nH_{n-1}O_2.$$

Durch Verlust von 1 Aeq. Wasserstoff gehen die Alkoholradicale unserer Reihe in dem ölbildenden Gase entsprechende polymere Kohlenwasserstoffe, die zweiatomige Radicale sind, über. Z. B.

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen sie in zweiatomige,

$$\overset{I}{C_4H_5} - H = \overset{II}{C_4H_4}$$

Aethyl Aethylen.

Durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff verwandeln sie sich in Radicale, die bald ein- bald dreiatomig sind.

durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

$$\overset{I}{C_6H_7} - H_2 = \overset{III}{C_6H_5} \text{ und } \overset{I}{C_6H_5}$$

Propyl Glyceryl Allyl.

Durch Verlust von 3 Aeq. H scheinen sie in zweiatomige Radicale überzugehen.

$$\overset{I}{C_4H_5} - H_3 = \overset{II}{C_4H_2}$$

Aethyl Acetylen

Der Wasserstoff in den Alkoholradicalen kann durch Chlor und andere Salzbildner zum Theil oder ganz substituirt werden.

Ihr Wasserstoff kann durch Chlor, Brom etc. substituirt werden, und sie können den Wasserstoff im Ammoniak ersetzen.

Anderseits haben diese Radicale eine merkwürdige Beziehung zum Ammoniak. Der Wasserstoff im Ammoniak ist nämlich Aequivalent für Aequivalent durch Alkoholradicale vertretbar. Durch eine derartige Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak entstehen die sogenannten Ammoniakbasen oder Amine.

Einige von den Alkoholradicalen sind isolirt dargestellt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur entweder gasförmig, oder sehr flüch-

Einige der Alkoholradicale sind isolirt.

tige Flüssigkeiten, welche ebenso wie der freie Wasserstoff, dessen Analoga sie sind, unter gewöhnlichen Bedingungen keine ausgesprochenen Affinitäten zeigen, wohl aber unter Mitwirkung von Licht, Wärme und Elektricität.

Allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen der Alkoholradicale.

Die Alkoholradicale, ihre Verbindungen, ihre Derivate und Substitutionsproducte stehen in mehr oder minder inniger Beziehung zu den Fetten, den ätherischen Oelen, den Alkaloiden, den Kohlehydraten, und selbst zu den Albuminaten, sie gehören sowohl in theoretisch-chemischer als auch in physiologischer Hinsicht zu den wichtigsten Stoffen der organischen Chemie.

Da sie alle homologen Reihen angehören, so ist auch der Platz für jene Verbindungen und Derivate, die noch nicht entdeckt und dargestellt sind, schon im Voraus genau bestimmt, und ihre Existenz im Wege der Induction erschlossen. Da die physikalischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen je nach der Stellung der Glieder gewisse Gesetzmässigkeiten zeigen (vergl. Siedepunktsregelmässigkeiten), so können wir sogar die Eigenschaften solcher noch gar nicht entdeckter Verbindungen im Voraus bestimmen.

Von dem Momente an, wo ein Körper als Alkohol, als Aether, oder überhaupt als die Verbindung eines Alkoholradicals erkannt ist, ergiebt sich von selbst eine grosse Reihe von Stoffen, die aus diesem Körper erhalten werden müssen, und da unter diesen Verbindungen nicht selten solche sind, die man schon auf anderem Wege dargestellt hat, oder die durch den Lebensprocess der Thiere und Pflanzen erzeugt werden, deren Beziehungen zu Alkoholradicalen aber man bis dahin nicht kannte, so erhält man durch die Einreihung solcher Stoffe in die Verbindungen der Alkoholradicale oft merkwürdige Aufschlüsse. So kannte man vorher die Baldriansäure als einen Bestandtheil der Baldrianwurzel, und als Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien. Als man aber das gereinigte Kartoffelfuselöl als einen Alkohol: den Alkohol des Amyls, als $C_{10}H_{12}O_2$, erkannt hatte, ergab sich, dass die diesem Alkohol von obiger Formel entsprechende Säure die Baldriansäure sein könne. Alkohole gehen in die ihnen correspondirenden Säuren durch Verlust von 2 H und Aufnahme von 2 O über:

$$C_{10}H_{12}O_2 - 2H + 2O = C_{10}H_{10}O_4.$$

Die dem Kartoffelfuselöl entsprechende Säure muss daher die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ haben. Dies ist aber die Zusammensetzung des Valerian- oder Baldriansäurehydrats. Sind diese Voraussetzungen richtig, so war es möglich, durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit oxydirenden Agentien Baldriansäure zu erhalten, was denn in der That auch der Fall ist. — So hat ein näheres Studium des ätherischen Oels einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze, der *Gaultheria procumbens*, ergeben, dass man es als eine Verbindung eines Alkoholradicals, des Methyls mit Salicylsäure, betrachten könne. Wirklich zerfällt das Gaultheriaöl durch Behandlung mit Kali in Methylalkohol und salicylsaures Kali, und

durch Destillation von Methylalkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure lässt sich Gaultheriaöl künstlich darstellen.

Beziehungen zu den Fetten,

Zu den Fetten stehen die Verbindungen der Alkoholradicale insofern in naher Beziehung, als einerseits die eigenthümlichen Säuren, welche den Alkoholen correspondiren, zum Theil wirkliche Bestandtheile der Fette sind, zum Theil aber sich aus letzteren durch Oxydationsvorgänge bilden, und als anderseits der chemische Typus der neutralen Fette selbst wieder, wie weiter unten näher erörtert werden wird, der der zusammengesetzten Aether ist.

zu den ätherischen Oelen,

Von denjenigen Stoffen, die man in der Pharmacie und Technik unter dem Namen der ätherischen Oele zusammenzufassen pflegt, sind einige als Aldehyde, andere als zusammengesetzte Aether erkannt worden, und dadurch der Nachweis geliefert, dass wenngleich die Verbindungen der Alkoholradicale zum grossen Theile Kunstproducte sind, sie doch auch durch den Lebensprocess erzeugt werden können.

zu den Kohlehydraten,

Die Beziehung der Alkoholradicale zu den Kohlehydraten ist eine genetische, insofern aus den Kohlehydraten zunächst durch Gährungsvorgänge und durch trockne Destillation Alkohole, Aldehyde und andere hierher gehörige Verbindungen erzeugt werden. Doch ist es wohl möglich, dass die Kohlehydrate selbst zu freilich mehratomigen Alkoholen zählen. Auch zu den Albuminaten stehen die Alkoholradicale vorzugsweise in genetischer Beziehung, indem unter deren Oxydationsproducten Aldehyde und Aldehydsäuren nachgewiesen sind.

zu den Albuminaten,

zu den Alkaloiden.

Von der Beziehung der Alkoholradicale zum Ammoniak war bereits die Rede. Durch Einwirkung von gewissen Verbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak können wir eine grosse Menge organischer Basen oder Alkaloide künstlich darstellen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die natürlich vorkommenden Alkaloide zu den Alkoholradicalen zum Theil in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die sogenannten Ammoniakbasen.

Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, Haloidsalze, Sulfüre, der Salze u. s. w. Das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale, deren allgemeine Formel $C_n H_{n+1}$ ist, ist das Methyl $C_2 H_3$, jedes nächstfolgende Glied enthält je zwei CH mehr. Ziehen wir vom Methyl $C_2 H_3$, $C_2 H_2$ ab, so bleibt H, der typische Repräsentant aller dieser Radicale.

Methyl.

Symb. Me.

$C_2H_3 = 1$ Atom in Verbindungen

$\left.\begin{matrix} \overset{|}{C_2}H_3 \\ \overset{|}{C_2}H_3 \end{matrix}\right\} = 2$ Atome zu einem Molekül vereinigt. freies Methyl

Eigenschaften. Das isolirte Methyl ist ein farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas von 1,036 specif. Gewicht, welches auch bei — 15° C. noch nicht condensirt wird. Es ist brennbar, und brennt angezündet mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, ähnlich dem Grubengas.

In Alkohol ist das Methylgas auch nur wenig löslich, concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge wirken darauf nicht ein. Es verbindet sich auch nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, und im Dunkeln auch nicht mit Chlor. Im Lichte dagegen vereinigen sich gleiche Volumina Chlorgas und Methylgas ohne Volumenverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem anderen noch nicht genau studirten Gase.

Ein **Atom** Methyl entspricht 2 Volumina, ein **Molekül** 4 Volum.

Darstellung. Man erhält das Methyl, wenn man Jodmethyl mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit einer Temperatur von 150° C. aussetzt. Es bildet sich dabei Jodzink, Zinkmethyl und freies Methyl, welches in dem zugeschmolzenen Rohre durch seinen eigenen Druck verdichtet wird. Beim Oeffnen des Rohrs wird es gasförmig, und kann über Quecksilber aufgefangen werden. Das Methyl bildet sich ausserdem bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium, und bei der Einwirkung galvanischer Ströme auf eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kali.

Verbindungen des Methyls.

Die wichtigeren der Verbindungen des Methyls sind nachstehende:

Methylalkohol.

Syn. Methyloxydhydrat, Holzgeist, Holzalkohol.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3O, HO

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{|}{C_2}H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Eigenschaften. Der vollkommen gereinigte Methylalkohol stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit dar von 0,807 specif. Gew., von eigenthümlichem geistigem Geruch, und brennendem Geschmack. Er siedet bei 60,5° C., und destillirt ohne Zersetzung über. Der Methylalkohol oder Holzgeist

ist brennbar, und brennt mit derselben wenig leuchtenden Flamme, welche den Weingeist charakterisirt. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist innerlich genommen, im concentrirtesten Zustand als Gift, und verdünnt berauschend. Der Methylalkohol löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele, er verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog, so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorcalcium auf, und verbindet sich damit.

Der Methylalkohol ist ein wahrer Alkohol, und besitzt alle einem solchen zukommende chemische Charaktere. Durch Behandlung mit Säuren geht er in Methyläther über, unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 Aeq. H und nimmt 2 Aeq. O auf, und geht dadurch in Ameisensäure über.

Das Aldehyd des Methylalkohols ist noch nicht dargestellt.

In Berührung mit Platinmohr verwandeln sich seine Dämpfe sehr rasch in Ameisensäure unter bemerkbarer Wärmeentwickelung.

Concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist gemischt veranlasst zunächst die Bildung von Methylschwefelsäure, die beim Erhitzen allmählich in Methyloxyd, Schwefelsäure-Methyläther, schwefligsaures und kohlensaures Gas zerfällt.

Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure geht er in Ameisensäure über, ebenso beim Erhitzen mit Kalk.

Durch die Einwirkung der Salzbildner auf Holzgeist entstehen mannigfache Zersetzungsproducte, bei der Destillation von Holzgeist mit Chlorkalk bildet sich Chloroform (s. d.).

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte solcher Mischungen von bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen den Gehalt derartiger Mischungen an Methylalkohol leicht finden.

Volumenverhältniss

Das Aequivalent des Methylalkohols entspricht 4 Volumina. Die Dampfdichte desselben wurde = 1,120 gefunden:

2 Aeq.	Kohlenstoff	2	Vol.	1,6600
4 „	Wasserstoff	8	„	0,5536
2 „	Sauerstoff	2	„	2,2112
1 Aeq.	Methylalkohol	4	Vol.	4,4248

$$\frac{4,4248}{4} = 1,1062.$$

Darstellung

Darstellung. Der Methylalkohol ist in dem bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfrei erhält.

Wird erhalten durch Vermischen von 1 Thl. Salpeter mit 1/2 Thl. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure, wobei sich die Masse so erhitzt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

Salpetrigsäure-Methyläther.

Syn. Salpetrigsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_3O, NO	$\left.\begin{matrix} NO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$

Salpetrigsäure-Methyläther.

Bei — 12°C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, sowie auch bei der Zersetzung des Brucins (s. d.) mit Salpetersäure.

Borsäure-Methyläther.

Syn. Borsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$(C_2H_3O)_3, BO_3$	$\left.\begin{matrix} B \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Borsäure-Methyläther.

Farblose, penetrant riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei 72°C. siedend. Sie brennt mit grüner Flamme, Borsäuredämpfe ausstossend. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Man erhält den Borsäuremethyläther durch Einwirkung von Chlorbor auf wasserfreien Methylalkohol:

$$3(C_2H_4O_2) + BCl_3 = C_6H_9BO_6 + 3HCl.$$

Aethersäuren des Methyls.

Nachstehende verdienen hier zunächst Erwähnung:

Methyl-Kohlensäure.

Syn. Saures kohlensaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$HO, C_2H_3O, 2CO_2$	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H.C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$

Methyl-Kohlensäure.

Ist nur in Verbindung mit Baryt, als Barytsalz bekannt. Dasselbe stellt perlmutterglanzende Schuppen dar, welche durch Wasser leicht in Methylalkohol und doppelt-kohlensauren Baryt zersetzt werden.

Man erhält den methylkohlensauren Baryt, indem man in eine Auflösung von Baryt in Methylalkohol trocknes Kohlensäuregas einleitet.

Methyl-Schwefelsäure.

Syn. Saures schwefelsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$HO, C_2H_3O, 2SO_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{S_2}O_4 \\ H.\overset{'}{C_2}H_3 \end{matrix}\right\} O_4$

Methyl-Schwefelsäure.

Sehr stark saure Flüssigkeit, bei vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen krystallisirend, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Basen bildet sie leicht krystallisirt zu erhaltende Salze. Das Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind in Wasser leicht löslich.

Man stellt die Methylschwefelsäure dar, indem man 1 Thl. Holzgeist mit Schwefelsäurehydrat vermischt, mit Wasser verdünnt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt. Man filtrirt und dampft ab, wobei sich der methylschwefelsaure Baryt in Krystallen ausscheidet. Löst man dieses Salz in Wasser, fällt den Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus und verdunstet im luftleeren Raume, so erhält man die freie Methyl-Schwefelsäure.

Methyldithionsäure.

Syn. Methyl-schweflige Säure, saures schwefligsaures Methyloxyd. Methylunterschwefelsäure.

Methyldithionsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$HO, C_2H_3O, 2SO_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_2}H_3 \\ \overset{''}{S_2}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Typus.

Stark saure, ölige Flüssigkeit, welche bis auf 130° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Bildet mit Basen neutrale lösliche Salze.

Man erhält diese Aethersäure durch Behandlung von Methyldisulfür mit Salpetersäure. Man gewinnt sie endlich aus rein anorganischen Stoffen, was ein hohes theoretisches Interesse gewährt. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, der, mit verdünntem Kali behandelt, das Kalisalz einer Säure giebt, die keine andere ist, als die Trichlormethyldithionsäure:

$$\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_2}Cl_3 \\ \overset{''}{S_2}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämmtliches Chlor entfernt und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Dichlormethyl-, dann Chlormethyldithionsäure.

Monomethylphosphorsäure.

Monomethylphosphorsäure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in einigen Salzen. Die Formel der freien Säure wäre:

Nach der Radicaltheorie: $2HO, C_2H_3O, PO_5$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{P}O_2 \\ H_2 . C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Das Kalksalz krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser in glänzenden Blättchen, das Barytsalz ebenso.

Dimethylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie: $HO, (C_2H_3O)_2, PO_5$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{P}O_2 \\ H . (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Dimethyl-phosphorsäure.

Sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Methylalkohol und Phosphorsäure zerfallend. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

Man erhält beide Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylalkohol.

Methyl-phosphorige Säure.

Nach der Radicaltheorie: $2HO, C_2H_3O, PO_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{P} \\ H_2 . C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Methyl-phosphorige Säure.

Fadenziehender, sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Holzgeist und phosphorige Säure zerfallend. Ihre Salze sind sämmtlich amorph und sehr leicht löslich in Wasser.

Die methyl-phosphorige Säure bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür, PCl_3, auf Methylalkohol.

Eine sehr interessante Aethersäure des Methyls: Methylsalicylsäure, ist das in der Parfümerie angewandte höchst fein und lieblich riechende Gaultheriaöl, *Winter-green-oil*, wir werden seine nähere Beschreibung aber erst dann geben, wenn wir die Verbindungen des uns jetzt noch unbekannten Radicals Salicyl besprechen.

Haloïdäther des Methyls.

Methylchlorür.

Syn. Chlormethyl.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3Cl

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2H_3} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Chlormethyl.

Farbloses Gas, bei — 18° C. noch nicht verdichtbar, ätherartig riechend und mit grün gesäumter Flamme brennend. In Wasser wenig löslich. Durch längere Einwirkung von Chlor geht es unter Substitution des Wasserstoffs in verschiedene gechlorte Producte über (s. unten).

Man erhält das Chlormethyl durch Erhitzen von 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Von Weingeist wird es in reichlicher Menge gelöst.

Methylbromür.

Syn. Brommethyl.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3Br

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{1}{C_2}H_3\\ Br\end{matrix}\right\}$

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und 13°C. Siedepunkt. Etwas in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Brommethyl.

Man erhält diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur von + 5° C. und bei Abschluss des Sonnenlichtes 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst, und darauf 7 Thle. trocknen Phosphors allmählich in kleinen Stücken einträgt. Man lässt die Temperatur um einige Grade steigen, und destillirt bei guter Abkühlung. Durch Rectification des Destillats, Waschen des Rectificats mit Wasser von 0° und mit alkalischem Wasser endlich Rectification über Chlorcalcium wird die Verbindung rein erhalten.

Methyljodür.

Syn. Jodmethyl.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3, J

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{1}{C_2}H_3\\ J\end{matrix}\right\}$

Neutrales, farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 2,199 specif. Gew. und 43,8° C. Siedepunkt. Das Jodmethyl besitzt einen stechend-ätherischen Geruch, lässt sich schwierig entzünden und verbrennt unter Entwickelung violetter Joddämpfe. In Wasser ist es wenig, in Weingeist leicht löslich. Beim Erhitzen mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre zerlegt es sich in Methyl und Zinkmethyl: Jodmethyl.

$$C_2H_3, J + 2\,Zn = C_2H_3Zn + JZn$$
$$2\,C_2H_3, J + 2\,Zn = 2\,C_2H_3 + 2\,JZn.$$

Man erhält das Jodmethyl, indem man in einer Retorte 10 Thle. amorphen Phosphors mit 30 Thln. Methylalkohol übergiesst, und allmählich und portionenweise 100 Thle. trocknes Jod einträgt. Man lässt das Gemisch 24 Stunden stehen und destillirt dann das gebildete Jodmethyl ab. Das Destillat schüttelt man mit etwas Natronlauge, um mit übergegangenes Jod zu binden, wäscht hierauf mit Wasser und reinigt das durch Wasser gefällte Jodmethyl durch Rectification.

Methylfluorür.

Syn. Fluormethyl.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3, F

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{1}{C_2}H_3\\ F\end{matrix}\right\}$

Farbloses, leicht entzündliches Gas von 1,186 specif. Gew. und angenehm ätherischem Geruche. Mit einem brennenden Körper berührt brennt es mit bläulicher Flamme unter Entwickelung von Fluorwasserstoff. In Wasser leicht löslich. Greift Glas nicht an. Fluormethyl.

Das Fluormethyl erhält man durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Fluorkalium und Holzgeist.

Schwefelverbindungen des Methyls.

Methylsulfür.

Syn. Schwefelmethyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_3,S	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$

Methylsulfür.

Sehr dünne, bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und 41°C. Siedepunkt. Wird durch Chlor in einen chlor- und schwefelhaltigen Körper verwandelt.

Man erhält diese Verbindung, indem man in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Methylalkohol Chlormethylgas bis zur Sättigung einleitet, und dann unter starker Abkühlung unter fortwährendem Zuleiten des Gases destillirt.

Die Typentheorie verdoppelt die Formel des Methylsulfürs, aus demselben Grunde, aus dem sie die Formel des Methyläthers und der Aether überhaupt verdoppelt, um nämlich das Aequivalent auf 4 Vol. zu beziehen. Die Formel C_2H_3,S entspricht nämlich 2 Vol., die Formel C_4H_6,S_2 dagegen 4 Vol.

Auch ein Methyldi- und Methyltrisulfür: C_2H_3,S_2 und C_2H_3,S_3, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich.

Methyl-Mercaptan.

Syn. Methylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_3,S,HS	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$

Methylmercaptan.

Farblose Flüssigkeit von durchdringend widrigem Geruch, leichter als Wasser und bei 21°C. siedend. In Wasser nur wenig löslich. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich sogleich zu Schwefelmethyl-Quecksilbersulfid, oder Methylmercaptid.

Methylmercaptid.

$$C_2H_3S,HgS \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$$

Das Methylmercaptid krystallisirt aus Weingeist in glänzend weissen Blättern.

Das Methylmercaptan wird dargestellt, indem man 1 Thl. einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalk mit 1 Thl. einer Lösung von Kaliumsulfhydrat destillirt, das Destillat mit Kalilauge wäscht und über Chlorcalcium rectificirt.

Den Vorgang versinnlicht typisch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\Ca.C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\Ca.K\end{matrix}\right\}O_4$$

Methyl und Wasserstoff.

Methylhydrür.

Syn. Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_3,H	$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}H_3\\H\end{matrix}\right\}$

Methyl-Wasserstoff.

Diese Verbindung wurde bereits im I. Theile dieses Werkes 2. Aufl. S. 324 beschrieben.

Wir erläutern daher hier nur seine Darstellung durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Natronkalk (einem Gemenge von Natron und Kalkhydrat). Die Bildung des Sumpfgases erfolgt dabei nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Essigsaures Natron}}{C_4H_3NaO_4} + HO,NaO = \underset{\text{Methylwasserstoff}}{C_2H_4} + \underset{\text{Kohlensaures Natron.}}{C_2Na_2O_6}$$

Mit seinem gleichen Gewichte feuchten Chlorgases gemischt, verwandelt sich der Methylwasserstoff in Methylchlorür und Chlorwasserstoff: $C_2H_4 + 2\,Cl = C_2H_3Cl + HCl$.

Ammoniakbasen des Methyls.

Das Radical Methyl vermag den Wasserstoff des Ammoniaks Aequivalent für Aequivalent zu vertreten. Die durch diese Substitution entstandenen Verbindungen: die Methylamine, sind Salzbasen von dem Charakter des Ammoniaks. Sie werden im Allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen des Methyls auf Ammoniak, oder bereits theilweise substituirte Ammoniake.

Methylamin.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
C_2H_5N	$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Methylamin. Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase.

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0^0 abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1,08 specif. Gew. Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase; Wasser absorbirt davon bei $+ 12^0$ C. sein 1150faches Volumen. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt caustisch, reagirt stark alkalisch und neutralisirt Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas giebt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak, und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gase erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff.

Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Methylwasserstoff, Wasserstoff und Cyanammonium

beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich die wässerige Lösung des Methylamins wie Ammoniak: In seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt es nur folgende Unterschiede vom Ammoniak: In Nickel-, Kobaltoxydul- und Kadmiumlösungen bewirkt Methylamin einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittel nicht auflöst.

Salze des Methylamins.

Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid: $C_2H_5N, HCl \cdot PtCl_2$, der in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid kann dargestellt werden. Mit Platinchlorür giebt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst.

Das chlorwasserstoffsaure Methylamin: C_2H_5N, HCl, krystallisirt in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Bildung und Darstellung.

Es wird zunächst erzeugt durch Behandlung von Brommethyl mit Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}H_3\\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

eine Reaction, welche für die Bildung aller dieser sogenannten Ammoniakbasen der Alkoholradicale typisch ist. Ausserdem erhält man es:

Durch die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Blausäure ($C_2NH + 4H = C_2H_5N$), durch Behandlung von Cyan- oder Cyanursäure-Methyläther mit Kali:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\ \overset{\prime}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

Cyansäure-Methyläther — Kohlensaures Kali — Methylamin.

Durch Erhitzen endlich verschiedener Alkaloide wie Caffeïn, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Codeïn mit Kali.

Methylamin findet sich ferner unter den Producten der trocknen Destillation der Knochen, des essigsauren Kalks, und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyloxyd mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alko-

hol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergehende Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Dimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_2}H_3\\ \overset{I}{C_2}H_3\\ H\end{matrix}\right\}N = C_4H_7N$$

Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zwischen — 10⁰ bis — 15⁰C. siedend, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Dimethylamin.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich. Man erhält das Dimethylamin durch Einwirkung von Kalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen der letzteren Verbindung für sich in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150⁰ bis 160⁰ C.

Auch bei der Behandlung von Methylamin mit Jodmethyl wird es neben Trimethylamin und Tetramethyliumjodür gebildet.

Trimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_2}H_3\\ \overset{I}{C_2}H_3\\ \overset{I}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N$$

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases.

Trimethylamin.

Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das salzsaure Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol und giebt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid.

Wird eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen:

Trimethylamin-Alaun.

$$C_6H_9N, HO, SO_3, Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\ aq.$$

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, und wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus monogyna*, *Pyrus communis* und *Sorbus aucuparia*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Bei *Crataegus oxyacantha* und *Chenopodium Vulvaria* dunstet das Trimethylamin beständig von dem Blüthenboden und den Blättern dieser Pflanzen ab. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Safte der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen.

Vorkommen.

Darstellung.

Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergehende Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren. — Künstlich bildet es sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylamin.

Ammoniumbasen des Methyls.

Tetramethyliumoxydhydrat.

Syn. Tetramethylammoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie: $(C_2H_3)_4NO, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4N \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

Typus $\left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

Tetramethyliumoxydhydrat.

Das Tetramethyliumoxydhydrat ist eine zerfliessliche, weisse, stark alkalische Krystallmasse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und erhitzt sich zersetzt. Das alkalische Destillat enthält Trimethylamin.

Tetramethyliumjodür.

Man erhält das Tetramethyliumoxydhydrat aus dem Tetramethyliumjodür: $C_8H_{12}NJ$, durch Behandlung desselben mit Silberoxyd, wobei Jodsilber gebildet wird. Man erhält das Tetramethyliumjodür, indem man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken lässt. Es bildet in Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle. — Das Tetramethyliumchlorür giebt mit Platinchlorid prächtig orangerothe Octaëder von Tetramethylium-Platinchlorid: $C_8H_{12}NCl, PtCl$. — Auch das salpetersaure Salz ist dargestellt.

Phosphorbasen des Methyls.

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorbasen.

Durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich in hohem Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, die die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten, und sich, ebenso wie letztere vom Typus Ammoniak und Ammoniak-Wasser, vom Typus Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoff-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs durch Methyl ableiten. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffes in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird.

Sowie wir demnach unter Ammoniakbasen basische Verbindungen von dem Charakter des Ammoniaks verstehen, die aus dem Ammoniak

durch Substitution von H durch Alkoholradicale entstehen, und unter Ammoniumbasen Ammoniumoxydhydrat, in dem der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, so verstehen wir unter Phosphorbasen Körper von basischen, dem Ammoniak ähnlichen Eigenschaften, die sich aus den Typen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2'\end{matrix}$$

Phosphorwasserstoff Phosphorwasserstoff-Wasser

in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ableiten.

Die Fähigkeit des Stickstoffs, durch Phosphor und andere ihm ähnliche Elemente in gewissen Verbindungen vertreten zu werden, ergiebt sich ausserdem aus der merkwürdigen Thatsache, dass Verbindungen darstellbar sind, die vom Typus

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}NP$$

abgeleitet werden müssen, also vom Typus Ammoniak secundäre Form, in welchem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor vertreten ist.

Diese Phosphorbasen sind im Allgemeinen flüchtige Oele von scharf ausgesprochenem eigenthümlichen Geruch und stark basischem Charakter, die in ihrem chemischen Verhalten und in ihren Verbindungen die vollkommenste Analogie mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen zeigen.

Trimethylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$P(C_2H_3)_3$	$\left.\begin{matrix}C_2'H_3\\C_2'H_3\\C_2'H_3\end{matrix}\right\}P$

Trimethylphosphin.

Farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark brechend, von unerträglichem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42°C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Obwohl ohne alkalische Reaction ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwickelung zu krystallisirbaren Salzen.

Das chlorwasserstoffsaure Trimethylphosphin giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: C_6H_9P, HCl, $PtCl_2$.

Man erhält das Trimethylphosphin durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Zinkmethyl, wobei Chlorzink und Trimethylphosphin entstehen, die, wie es scheint, eine Doppelverbindung eingehen. Aus dieser wird das Trimethylphosphin durch Kali ausgetrieben.

Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorzink bildet sich Trimethylphosphin.

Das Trimethylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, mit Schwefel und Selen zu Verbindungen von den Formeln:

$$P(C_2H_3)_3O_2 = \text{Trimethylphosphinoxyd}$$
$$P(C_2H_3)_3S_2 = \text{Trimethylphosphinsulfid}$$
$$P(C_2H_3)_3Se_2 = \text{Trimethylphosphinselenid.}$$

Phosphomethyliumoxydhydrat.

Syn. Tetramethylphosphoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie: $P(C_2H_3)_4O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4P \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}P \\ C_2H_3 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phosphomethyliumoxydhydrat.

Sehr stark kaustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid. Das Phosphomethyliumjodür erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylphosphin: $P(C_2H_3)_3 + C_2H_3J = P(C_2H_3)_4J$. Aus der Jodverbindung erhält man durch Silberoxyd das Oxydhydrat.

Das Phosphomethyliumoxydhydrat zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methylwasserstoff:

$$P(C_2H_3)_4O, HO = P(C_2H_3)_3O_2 + C_2H_3, H.$$

Auch ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2 correspondirendes Phosphodimethyl $P(C_2H_3)_2$, typisch $\left.\begin{matrix}P(C_2H_3)_2 \\ P(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}$ ist dargestellt. Es ist eine selbstentzündliche Flüssigkeit und verhält sich dem Kakodyl ähnlich.

Metallverbindungen des Methyls.

Allgemeines über die Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Die Verbindungen des Methyls mit Metallen sind wie die Metallverbindungen der Alkoholradicale überhaupt sehr interessant. Einige davon sind nämlich selbst sogenannte **gepaarte Radicale**: d. h. sie vermögen sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w. zu verbinden, und können aus diesen Verbindungen wieder unversehrt ausgeschieden werden. Andere dagegen verhalten sich nicht wie Radicale, d. h. sie sind nicht fähig, weitere Verbindungen einzugehen, und sich mit Sauerstoff, Chlor etc. zu vereinigen.

Dieser wesentliche Unterschied in dem chemischen Verhalten der Metallverbindungen der Alkoholradicale findet eine sehr einfache Erklärung, wenn man annimmt, dass jedem Elemente in seinen Verbindungen ein gewisses Sättigungsverhältniss zukommt, d. h. dass ein Element sich nicht mit beliebig viel Aequivalenten anderer Elemente oder Radicale verbinde, sondern ein gewisses Maximum ein für alle Male gegeben ist. Dies lehrt denn auch die Erfahrung.

K, Na, Li, Zn, sind Metalle, für welche das Sättigungsverhältniss ihrer Verbindungen, wenn wir für die Metalle das Zeichen M und für die sich damit verbindenden Körper das Zeichen X wählen, durch die Formel MX ausgedrückt wird; zwar ist auch ein Kaliumsuperoxyd dargestellt, allein dasselbe ist sehr unbeständig, es ist eine übersättigte Verbindung, die das grösste Bestreben hat, in die Verbindung KO überzugehen.

Für N, P, As und Sb ist die allgemeine Formel ihrer gesättigten Verbindungen:

$$NX_5, \quad PX_5, \quad AsX_5, \quad SbX_5$$

(Salpetersäure, Chlorammonium, Phosphorsäure, Arsensäure, Antimonsäure) und es ist in der That keine Phosphor-, Antimon- oder Arsenverbindung bekannt, in welcher die Zahl der Aequivalente des mit diesen Metallen verbundenen Elementes oder Radicals mehr wie 5 betrüge.

Für Sn ist das Sättigungsverhältniss Sn_2X_4 (Zinnsäure $= Sn_2O_4$, Zinnchlorid: Sn_2Cl_4, entsprechend 4 Vol.).

Die gesättigte Verbindung ist aber keineswegs immer die stabilste. AsO_5 hat grosse Neigung in AsO_3 überzugehen, ebenso $SbCl_5$ in $SbCl_3$. Für As und Sb haben wir demnach die zwei Hauptformen AsX_3 und AsX_5, SbX_3 und SbX_5.

So lange eine Verbindung keine gesättigte ist, hat sie mehr oder minder grosse, aber immer entschiedene Neigung, noch mehr Elemente oder Radicale aufzunehmen, bis dadurch das Sättigungsverhältniss erreicht ist; eine solche ungesättigte Verbindung lässt sich ferner, wenn sie stabil genug ist, wieder aus Verbindungen ausscheiden, in andere überführen u. s. w., mit einem Wort sie verhält sich wie ein Radical. Ist es dagegen eine gesättigte Verbindung, so ist ihre Fähigkeit weiteres aufzunehmen, oder sich in andere Verbindungen einführen zu lassen, verloren. Die Erfahrung lehrt ferner, dass ungesättigte Verbindungen und insbesondere auch ungesättigte Verbindungen gewisser Metalle mit Alkoholradicalen stärkere Affinitäten zeigen wie die Metalle selbst, wie auch ungesättigte Verbindungen gewisser Metalloide ein ähnliches Verhalten zeigen (z. B. CO, SO_2), so entzündet sich $As(C_2H_3)_2$ an der Luft von selbst, während As sich nur langsam und oberflächlich oxydirt. Unter diesen Voraussetzungen erklärt es sich, warum Zn, C_2H_3, Mg, C_2H_3, Na, C_2H_3, $As, (C_2H_3)_5$ keine Radicale sind; es sind gesättigte Verbindungen, wohl aber As, Me, As, Me_2, As, Me_3, As, Me_4, es sind ungesättigte Verbindungen, sie werden durch Eintritt von X (ein beliebiges Element oder Radical) zu gesättigten nach folgendem Schema: As, MeX_4, As, Me_2X_3, As, Me_3X_2, As, Me_4X.

Die Bildungsweisen der Metallverbindungen der Alkoholradicale sind sehr mannigfache.

Bildungsweisen.

Der allgemeinste Weg zur Darstellung der metallhaltigen Verbindungen der Alkoholradicale ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium oder Natrium, oder die Chlorüre der betreffenden Metalle auf die Zinkverbindung der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

So giebt Antimonkalium und Jodäthyl Triäthylstibin und Jodkalium:

SbK_3	+	$3(C_4H_5J)$	=	$3KJ$	+	$3(C_4H_5), Sb$
Antimonkalium		Jodäthyl		Jodkalium		Triäthylstibin

Arsenchlorür und Zinkäthyl setzen sich um in Triäthylarsin und Chlorzink:

$$\underset{\text{Arsenchlorür}}{AsCl_3} + \underset{\text{Zinkäthyl}}{3(C_4H_5, Zn)} = \underset{\text{Triäthylarsin}}{(C_4H_5)_3, As} + \underset{\text{Chlorzink}}{3\,ZnCl}$$

Methyl und Arsen.

Nach den oben gegebenen Betrachtungen sind folgende Verbindungen des Arsens mit Methyl möglich:

$As(C_2H_3)$ = Arsenmonomethyl
$As(C_2H_3)_2$ = Arsendimethyl
$As(C_2H_3)_3$ = Arsentrimethyl
$As(C_2H_3)_4$ = Arsentetramethyl
} Radicale, ungesättigt im Verhältniss zu: AsX_5.

$As(C_2H_3)_5$ = Arsenpentamethyl } Indifferenter Körper, gesättigt: AsX_5.

Die Verbindungen $As(C_2H_3)_2$ und $As(C_2H_3)_3$ sind wirklich isolirt; von $As(C_2H_3)$ und $As(C_2H_3)_4$ Verbindungen bekannt, nur $As(C_2H_3)_5$ ist noch zweifelhaft und jedenfalls sehr unbeständig.

Arsendimethyl.

Syn. Kakodyl. Arsendimethylür, Dimethylarsin.

$As(C_2H_3)_2$ — 1 Atom

$\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)_2\\As(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}$ — 1 Molekül = 4 Vol. Dampf.

Arsendimethyl. Dieser Körper verhält sich vollkommen wie ein Radical, und war das erste Beispiel eines metallhaltigen Alkoholradicals. Er verbindet sich mit O, S, Cl, Br etc. ganz nach Art der Metalle. Den Namen Kakodyl von *κακός* und *ὕλη* hat er wegen seines furchtbar stinkenden Geruchs und seiner giftigen Eigenschaften erhalten.

Das Kakodyl findet sich in der unter dem Namen Cadet's rauchende Flüssigkeit oder Alkarsin bekannten Flüssigkeit, welche bei trockner Destillation von essigsauren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Das reine Arsendimethyl oder Kakodyl ist eine wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, welche bei 170° C. siedet. Bei — 5° C. wird sie fest, und bildet dann quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht sie und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet sich das Kakodyl. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Methylwasserstoff und Aethylen:

$$2(C_4H_6As) = 2\,As + 2\,C_2H_4 + C_4H_4.$$

Darstellung. Das Arsendimethyl erhält man durch längeres Erhitzen des Kakodylchlorürs mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen und das sich dabei abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt.

Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium wird es gebildet.

Das Kakodyl hat sehr starke Affinitäten und geht zahlreiche Verbindungen ein. Man hat ihm das Symbol Kd gegeben, was insofern nicht unzweckmässig ist, als dadurch die Formeln seiner Verbindungen einfacher und übersichtlicher werden. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der wichtigeren bisher dargestellten Kakodylverbindungen mit ihren Sättigungsverhältnissen.

Schema der Kakodylverbindungen.

Kakodyl = Kd = $As(C_2H_3)_2$

Kakodyloxyd . .	KdO	= $As(C_2H_3)_2O$	Sättigungsverhältniss wie in AsO_3
Kakodylchlorür .	KdCl	= $As(C_2H_3)_2Cl$	
Kakodyljodür . .	KdJd	= $As(C_2H_3)_2J$	
Kakodylsulfür . .	KdS	= $As(C_2H_3)_2S$	
Kakodylcyanür .	KdCy	= $As(C_2H_3)_2Cy$	
Kakodylsäure . .	KdO_3	= $As(C_2H_3)_2O_3$	Sättigungsverhältniss wie in AsO_5
Kakodylsulfid . .	KdS_3	= $As(C_2H_3)_2S_3$	
Kakodylchlorid .	$KdCl_3$	= $As(C_2H_3)_2Cl_3$	
Kakodyldisulfür .	KdS_2	= $As(C_2H_3)_2S_2$	

Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure, und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsaurem Kali (Alkarsin). Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwickelung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Seine Formel ist wie jene des Kakodylsulfürs dem Gesetze der paaren Atomzahlen entsprechend zu verdoppeln und daher zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix}Kd\\Kd\end{matrix}\right\}O_2 = As_2(C_2H_3)_4O_2$$

$$\left.\begin{matrix}Kd\\Kd\end{matrix}\right\}S_2 = As_2(C_2H_3)_4S_2$$

Kakodylsäure erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welch letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer, und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

Kakodylsulfür und Kakodylsulfid sind höchst widrig riechende Verbindungen, von denen die erste eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt, während die zweite krystallisirbar ist. Sie bilden sich unmittelbar durch Zusammenbringen von Kakodyl und Schwefel.

Die Sulfokakodylsäure ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Zersetzung gewisser kakodylsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff erhält.

Kakodylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch. Kakodylchlorid bildet lange, farblose Krystalle, sich sehr leicht von selbst zersetzend. Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen.

Arsentrimethyl.

Syn. Trimethylarsin.

$As(C_2H_3)_3$

Typisch:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} As$$

Arsentrimethyl.

Farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit, sich direct mit Sauerstoff, Brom, Jod, Schwefel etc. verbindend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich.

Dieser Körper entsteht bei der Destillation von Arsenmethyliumjodür und bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Arsenchlorür:

Seine Verbindungen sind:

Trimethylarsinoxyd	$As(C_2H_3)_3O_2$	Sättigungsverhältniss: AsO_5
Trimethylarsinsulfid	$As(C_2H_3)_3S_2$	
Trimethylarsinjodid	$As(C_2H_3)_3J_2$	
Trimethylarsinbromid	$As(C_2H_3)_3Br_2$	

Arsenmethyliumoxydhydrat.

Syn. Tetramethylarsoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

$As(C_2H_3)_4O, HO$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 .$$

Arsenmethyliumoxydhydrat.

Starke, den kaustischen Alkalien vergleichbare ätzende Base, in leicht zerfliesslichen Tafeln krystallisirend.

Das darin enthaltene Radical Arsenmethylium: $As(C_2H_3)_4$, vermag, um zu einer gesättigten Verbindung (AsX_5) zu werden, noch 1 Aeq. Cl, Br, J aufzunehmen. Sein Charakter ist ein eminent elektropositiver.

Man erhält das Arsenmethyliumoxydhydrat aus dem Arsenmethyliumjodür: $As(C_2H_3)_4J$, durch Behandlung der wässrigen Lösung desselben mit Silberoxyd, wobei Jodsilber sich ausscheidet. Das Arsenmethyliumjodür bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylarsin, beim Erwärmen von Jodmethyl mit Arsennatrium, und endlich bei der Behandlung von Jodmethyl mit Arsendimethyl.

Behandelt man Arsendimethyl mit Jodäthyl, so erhält man Arsenmethyläthyliumjodür: $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2J$ (Dimethyldiäthylarsoniumjodür).

Arsenmonomethyl.

Syn. Arsenmonomethylür. Monomethylarsin.

$As\,C_2\,H_3$ $\left.\begin{matrix}As\,C_2\,H_3\\As\,C_2\,H_3\end{matrix}\right\}$

1 Molekül = 4 Vol. Dampf.

Arsenmonomethyl.

Ist im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in seinen Verbindungen, deren Charakter im Allgemeinen der der Kakodylverbindungen ist. Die Formeln dieser Verbindungen sind:

Arsenmonomethyloxyd	$As(C_2H_3)O_2$	Sättigungsverhältniss AsO_3
Arsenmonomethylchlorür . . .	$As(C_2H_3)Cl_2$	
Arsenmonomethylsulfür . . .	$As(C_2H_3)S_2$	
Arsenmonomethylsäure . . .	$As(C_2H_3)O_4 + 2\,HO$	Sättigungsverhältniss AsO_5.
Arsenmonomethyltetrachlorid .	$As(C_2H_3)Cl_4$	

Das Arsenmonomethyloxyd krystallisirt in farblosen, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslichen Prismen, reagirt neutral, und besitzt einen unangenehmen Geruch. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Man erhält es durch Behandlung des Arsenmonomethylchlorürs mit kohlensaurem Kali und Wasser.

Das Arsenmonomethylchlorür ist eine schwere, die Schleimhäute heftig afficirende, in Wasser ohne Zersetzung lösliche Flüssigkeit.

Die Arsenmonomethylsäure, sauer schmeckende blätterige Krystalle, ist zweibasisch und treibt die Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Eine Betrachtung der nun abgehandelten Verbindungen des Methyls mit Arsen lehrt, dass je mehr die Anzahl der Methyläquivalente in selben zunimmt, desto elektro-positiver die Radicale werden, wie dies nachstehende Zusammenstellung anschaulich macht:

$As(C_2H_3)O_4, 2\,HO$	=	Arsenmonomethylsäure (starke zweibasische Säure)
$As(C_2H_3)_2O_3, HO$	=	Kakodylsäure (schwächere einbasische Säure)
$As(C_2H_3)_3O_2$	=	Trimethylarsinoxyd (indifferentes Oxyd)
$As(C_2H_3)_4O, HO$	=	Arsenmethyliumoxydhydrat (starke, dem kaustischen Alkali vergleichbare Base).

Methyl und Antimon.

Mit Antimon geht das Methyl ebenfalls Verbindungen von dem Charakter metallhaltiger Radicale ein. Sie leiten sich vom Typus Ammoniak und Ammoniumoxydhydrat ab, durch Vertretung des Stickstoffs durch Antimon und des Wasserstoffs durch Methyl.

Trimethylstibin.

Syn. Antimontrimethyl. Stibmethyl.

Nach der Radicaltheorie: $Sb(C_2H_3)_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_2'H_3\\C_2'H_3\\C_2'H_3\end{matrix}\right\}Sb$

Trimethylstibin.

Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend, und mit weisser Flamme unter

Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Stibmethyl über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergiebt sich aus folgendem Schema:

Verbindungen des Trimethylstibins.

Trimethylstibinoxyd	. . . . $Sb\,(C_2H_3)_3, O_2$	Sättigungsverhältniss SbO_5
Trimethylstibinsulfid	. . . . $Sb\,(C_2H_3)_3, S_2$	
Trimethylstibinchlorid	. . . $Sb\,(C_2H_3)_3, Cl_2$	
Trimethylstibinjodid	. . . . $Sb\,(C_2H_3)_3, J_2$	
Trimethylstibinbromid	. . . $Sb\,(C_2H_3)_3, Br_2$	

Trimethylstibinoxydsalze

„ „ schwefelsaures . . . $Sb, (C_2H_3)_3, O_2, 2\,SO_3$

Das Trimethylstibin sättigt sonach 2 Aeq. Säure zu neutralen Salzen.

Stibmethyliumoxydhydrat.

Syn. Antimontetramethyliumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

$$Sb(C_2H_3)_4\,O,\ HO$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\,Sb\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb\\ C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Verbindungen des Stibmethyliums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den correspondirenden Ammoniumverbindungen.

Die Verbindungen des Stibmethyliumoxyds gewähren durch ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit den entsprechenden Ammoniumoxydverbindungen ein besonderes Interesse. Die bis nun dargestellten Verbindungen sind folgende:

Stibmethyliumjodür	$Sb, (C_2H_3)_4, J$
Stibmethyliumchlorür	$Sb, (C_2H_3)_4, Cl$
Stibmethyliumplatinchlorid . .	$Sb, (C_2H_3)_4, Cl. PtCl_2$
Stibmethyliumsulfür	$Sb, (C_2H_3)_4, S$
Stibmethyliumoxydsalze	$Sb, (C_2H_3)_4, O, \bar{A}$ *)

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Stibmethyliumverbindungen ist das Stibmethyliumjodür, welches bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylstibin entsteht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_3,\ J + (C_2H_3)_3,\ Sb = (C_2H_3)_4,\ Sb,\ J$$

Stibmethyliumjodür.

Das **Stibmethyliumjodür** bildet grosse, tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack. Durch Behandlung mit Silberoxyd gehen sie in

Stibmethyliumoxydhydrat.

Stibmethyliumoxydhydrat über. Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den kaustischen

*) $\bar{A}$ eine beliebige Sauerstoffsäure.

Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark alkalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Stibmethyliumoxydsalze.

Die Stibmethyliumoxydsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kali- und Ammoniumoxydsalzen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter, und zersetzen sich erst über 140° C. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlensaure Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethyliumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstab genähert, weisse Nebel bildet.

Stibmethyliumchlorür.

Das Stibmethyliumchlorür krystallisirt in Tafeln; seine Lösung mit Platinchlorid vermischt, giebt einen orangegelben, krystallinischen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag von Stibmethylium-Platinchlorid.

Stibmethyliumsulfür ist ein amorphes grünes Pulver von starkem mercaptanähnlichen Geruch, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

In den Stibmethyliumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechenerregend.

Methyl und Zinn.

Stannmethyle.

Es sind folgende Verbindungen des Zinns mit Methyl bekannt. Sie entsprechen den verschiedenen Zinnoxyden, wie nachstehende Zusammenstellung erläutert:

$Sn(C_2H_3)$	= Stannmethyl	$Sn\ O$	= Zinnoxydul
$Sn_2(C_2H_3)_3$	= Stannsesquimethyl	Sn_2O_3	= Zinnsesquioxyd
$Sn_2(C_2H_3)$	= Stanndimethyl	$Sn\ O_2$	= Zinnsäure

Mit Rücksicht auf die Volumentheorie verdoppelt man auch wohl die Formeln des Stannmethyls und Standimethyls und hat dann folgende Ausdrücke:

$Sn_2(C_2H_3)_2$	= Stannmethyl	Sn_2O_2	= Zinnoxydul
$Sn_2(C_2H_3)_3$	= Stannsesquimethyl	Sn_2O_3	= Zinnsesquioxyd
$Sn_2(C_2H_3)_4$	= Stannidmethyl	Sn_2O_4	= Zinnsäure

Von diesen Verbindungen sind das Stannmethyl und das Stannsesquimethyl Radicale, das Stanndimethyl dagegen als eine dem äussersten Sättigungsverhältniss des Zinns entsprechende Verbindung ist kein Radical mehr.

Von Verbindungen der als Radicale fungirenden Stannmethyle erwähnen wir:

Stannmethyljodür	$Sn_2(C_2H_3)_2J_2$
Stannmethylchlorür	$Sn_2(C_2H_3)_2Cl_2$
Stannmethyloxyd	$Sn_2(C_2H_3)_2O_2$
Stannsesquimethylchlorür	$Sn_2(C_2H_3)_3Cl$

Die Stannmethylverbindungen sind noch sehr unvollkommen studirt. So weit man sie kennt, gleichen sie den genauer studirten Stannäthylverbindungen, auf die wir hiermit verweisen.

Methyl und andere Metalle.

Verbindungen des Methyls mit Quecksilber, Zink, Aluminium und Magnesium.

Zu erwähnen sind hier noch die Verbindungen des Methyls mit **Quecksilber**, mit **Zink**, mit **Aluminium** und **Magnesium**.

Von diesen fungirt nur das Quecksilbermethyl als Radicale, denn die übrigen entsprechen dem Sättigungsverhältniss, und können weitere Elemente nicht mehr aufnehmen.

Mit Quecksilber verbindet sich das Methyl in nachstehenden Verhältnissen:

Hydrargyromethyl $Hg_2 (C_2 H_3)$
Hydrargyrodimethyl $Hg_2 (C_2 H_3)_2$

Hydrargyromethyle.

Diese beiden Verbindungen sind, wie man sieht, dem Quecksilberoxydul Hg_2O und Quecksilberoxyd Hg_2O_2 proportional zusammengesetzt, und nur erstere verhält sich als Radical.

Das Quecksilberdimethyl ist eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit, welche an Salzbildner ein Atom Methyl abgiebt, und sich in Hydrargyromethyl verwandelt.

Von dem letzteren ist das Chlorür . . . $Hg_2 (C_2 H_3) Cl$
und das Jodür . . . . $Hg_2 (C_2 H_3) J$ bekannt.

Letztere Verbindung erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf Quecksilber im Sonnenlicht.

Zinkmethyl.

Nach der Radicaltheorie:

$C_2 H_3, Zn$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} Zn_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} (C_2 H_3)_2 \\ Zn_2 \end{matrix}\right\}$$

= 4 Vol. Dampf.

Zinkmethyl.

Das Zinkmethyl ist als eine gesättigte Verbindung **kein** gepaartes Radical. Es stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringend widerwärtigem Geruch dar, welche sich an der Luft von selbst entzündet, und unter Bildung von wolligem Zinkoxyd mit grünlich blauer Flamme verbrennt. Das Zinkmethyl theilt zwar anderen brennbaren Gasen seine Selbstentzündlichkeit nicht mit, damit gemengt verbrennen aber diese Gase erhitzt mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

Mit Wasser zerlegt es sich mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Methylwasserstoff:

$$(C_2 H_3)_2 Zn 2 + 2 HO = 2 ZnO + 2 C_2 H_4.$$

Bildung.

Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt. Hierbei bildet sich Methyl, Jodzink und Zinkmethyl. Letzteres wird in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei gelinder Wärme abdestillirt, nachdem das Methyl entwichen ist.

Durch die Einwirkung von Stickoxydgas und von schwefliger Säure auf Zinkmethyl entstehen die Zinksalze eigenthümlicher noch nicht isolirter Säuren (Dinitromethylsäure und Methylodithionsäure), deren Constitution noch unbekannt ist.

Die Verbindungen des Methyls mit Magnesium und Aluminium sind noch wenig studirt.

Magnesiummethyl: $Mg(C_2^I H_3)$, ist eine leicht bewegliche, stark riechende selbstentzündliche Flüssigkeit, welche sich mit Wasser sofort in Sumpfgas und Magnesia zersetzt. Magnesiummethyl.

Aluminiummethyl: $Al_2(C_2^I H_3)_3$, ist noch sehr wenig gekannt, und nur in Verbindung mit Jodaluminium dargestellt. Es scheint ebenfalls eine selbstentzündliche und sich mit Wasser in Methylwasserstoff und Thonerde umsetzende Flüssigkeit zu sein. Aluminiummethyl.

Methyl und Bor.

Durch die Einwirkung von Zinkmethyl auf borsaures Aethyl erhält man

Bortrimethyl

Syn. Trimethylborin.

Nach der Radicaltheorie: $B(C_2H_3)_3$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_2^I H_3 \\ C_2^I H_3 \\ C_2^I H_3 \end{matrix}\right\} B$$

als ein farbloses Gas von durchdringend scharfem Geruch und 1,93 specif. Gewicht, welches sich bei + 10° unter einem Drucke von 3 Atmosphären zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. Es ist selbstentzündlich und brennt mit glänzend grüner Flamme. Mit Sauerstoffgas gemischt explodirt es. Bortrimethyl.

Die Bildung des Bormethyls erläutert nachstehende Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix} \overset{III}{B} \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 3\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} Zn_2 = 2\left.\begin{matrix} C_2^I H_3 \\ C_2^I H_3 \\ C_2^I H_3 \end{matrix}\right\} B + 6\left.\begin{matrix} C_4^I H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2$$

2 Aeq. borsaures Aethyl — 3 Zinkmethyl — Bormethyl — Zinkäthylat

Das Bormethyl verbindet sich mit Ammoniak und mit Metalloxyden. Die Verbindung mit Ammoniak $B(C_2H_3)_3, NH_3$ krystallisirt aus ätherischer Lösung in dendritischen Krystallen, und ist sehr flüchtig.

Gechlorte Derivate der Methylverbindungen.

Durch die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Methylverbindungen entstehen durch Substitution des Wasserstoffs zahlreiche nur zum Theil genau studirte Producte.

So bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf Methyläther Verbindungen, in denen zwei, vier und sechs Aequivalente H durch Chlor vertreten sind, nämlich: Gechlorte Methyläther.

$C_4(H_4Cl_2)O_2$ = zweifach gechlorter Methyläther
$C_4(H_2Cl_4)O_2$ = vierfach „ „
$C_4\ Cl_6\ O_2$ = sechsfach „ „

Chlormethyldithionsäuren.

Aus der Methyldithionsäure werden durch Einwirkung von Chlor erhalten:

$C_2(H_2Cl)\ S_2O_6$ = Chlormethyldithionsäure
$C_2(H_2Cl_2)\ S_2O_6$ = Dichlormethyldithionsäure
$C_2(H\ Cl_3)\ S_2O_6$ = Trichlormethyldithionsäure

Gechlorte Chlormethyle.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl entstehen
$C_2(H_2Cl), Cl$ = einfach gechlortes Chlormethyl
$C_2(HCl_2), Cl$ = zweifach „ „
$C_2\ Cl_3,\ Cl$ = dreifach „ „

Unter diesen gechlorten Derivaten des Chlormethyls ist das zweifach gechlorte Chlormethyl praktisch wichtig, und verdient daher eine besondere Berücksichtigung.

Zweifach gechlortes Chlormethyl.

Syn. Dichlormethylchlorür, Formylchlorid.

Chloroform, Chloroformium.

Nach der Radicaltheorie: $C_2(HCl_2)Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_2\overset{|}{H}Cl_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Das zweifach gechlorte Chlormethyl oder Formylchlorid kann nach gewissen Reactionen auch als das Chlorid des dreiatomigen Radicals Formonyl $\overset{\prime\prime\prime}{C_2H}$ betrachtet werden, und erhält dann die Formel:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_2H} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} \text{ nach } \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} \text{ Typus Chlorwasserstoff, tertiäre Form.}$$

Chloroform.

Das Chloroform ist ein farbloses, eigenthümlich süsslich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gewicht und 61° C. Siedepunkt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelst eines Dochtes aber mit grüngesäumter Flamme brennend, Wasser nimmt davon einen süssen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4,199.

Physiologische Wirkungen des Chloroforms und

Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich bald mehr bald minder rasch einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden.

Anwendung desselben in der Medicin.

Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Ein-

athmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Lösungsvermögen des Chloroforms.

Das Chloroform löst Jod, Schwefel, Phosphor und viele organische Stoffe, wie Fette, Harze, und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Zweifach-Chlorkohlenstoff (dreifach gechlortes Chlormethyl) und Salzsäure: $C_2HCl_3 + 2Cl = C_2Cl_4 + HCl$, durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kali und Chlorkalium über:

$$\underset{\text{Chloroform}}{C_2HCl_3} + 4KO = \underset{\text{Ameisensaures Kali}}{C_2HO_3, KO} + 3KCl.$$

In der Rothglühhitze wird es in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Bildung und Darstellung.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Methylwasserstoff, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsaurem Kali, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen.

Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die, die chemische Reaction begleitende Hitze überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Prüfung auf seine Reinheit.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, und durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwickelung liefern.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Gebromte und gejodete Derivate der Methylverbindungen.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Jod- und Brommethyl entstehen ebenfalls mehrere Substitutionsprodukte, worunter das dem Chloroform correspondirende Jodoform und Bromoform besondere Erwähnung verdienen.

Aus dem Jodmethyl entstehen, indem darin der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod substituirt wird:

$C_2(HCl_2), J$ = zweifach gechlortes Jodmethyl
$C_2(HBr_2), J$ = „ gebromtes „
$C_2(HJ_2), J$ = „ gejodetes „ oder Jodoform.

Aus dem Brommethyl entsteht durch Substitution von 2 Aeq. H durch Brom: $C_2(HBr_2), Br.$ = Bromoform.

Zweifach gejodetes Jodmethyl.

Syn. Dijodmethyljodür. Formyljodid.

Jodoform.

Nach der Radicaltheorie: $C_2(HJ_2), J$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_2(\overset{|}{H}J_2) \\ J \end{matrix}\right\}$

Jodoform.

Auch für diese dem Chloroform entsprechende Verbindung gilt das über die Formel des Chloroforms Gesagte. Man kann sie betrachten als das Jodid des dreiatomigen Radicals Formonyl:

$$\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_2}H \\ J_3 \end{matrix}\right\}$$

Das Jodoform bildet sich unter gleichzeitiger Entstehung von Jodkalium, wenn man Methyl- oder Aethylalkohol mit Jod sättigt, und dann concentrirte Kalilösung bis zur Entfärbung zumischt. Es soll sich auch bei der Einwirkung von Jod und doppelt kohlensaurem Kali auf Kohlehydrate und Albuminate bilden. Perlmutterglänzende, schwefelgelbe, nach Safran riechende Krystalle, bei 115^0 C. schmelzend, und bei stärkerer Erhitzung sich zum Theil unzersetzt verflüchtigend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das in allen Stücken analoge

Bromoform.

Bromoform: $C_2(HBr_2), Br$ — bildet sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methyl-, Aethylalkohol, oder Aceton.

Klare, angenehm riechende und süss schmeckende Flüssigkeit von 2,13 specif. Gewicht, ist weniger flüchtig, wie Chloroform, sonst diesem vielfach ähnlich.

Zu den substituirten Methylderivaten können noch gezählt werden:

Dreifach nitrirter Methylwasserstoff.

Syn. Trinitroform, dreifach nitrirtes Formen.

$C_2(NO_4)_3, H$ $\left.\begin{matrix} C_2(\overset{|}{N}O_4)_3 \\ H \end{matrix}\right\}$

Trinitroform.

Farbloses Oel, in der Kälte krystallisirend, von heftig ätzendem Geruch, mit gelber Farbe in Wasser löslich und bei 100^0 sich zersetzend. Bei raschem Erhitzen explodirt es.

Verbindet sich mit Kali und Ammoniak zu gelben krystallisirten Verbindungen.

Das Trinitroform bildet sich beim Kochen des Trinitroacetonitrils mit Wasser, wobei dieses unter Kohlensäureentwickelung in die Ammoniakverbindung des Trinitroforms übergeht:

$$\underset{\text{Trinitroacetonitril}}{C_4(NO_4)_3, N} + 4HO = \underset{\text{Trinitroform - Ammoniak}}{C_2(NO_4)_3, H, NH_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2O_4}$$

Aus der Ammoniakverbindung wird das Trinitroform durch Schwefelsäure abgeschieden.

Es scheint mit Nitrocholsäure (s. unten) identisch zu sein.

Vierfach nitrirtes Formen.

Bei der Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht das Trinitroform in vierfach nitrirtes Formen oder vierfach Nitrokohlenstoff: $C_2(NO_4)_4$, ein sich bei 140^0 zersetzendes in Wasser etwas lösliches Oel, über.

Hierher gehören endlich:

Trichlornitroform . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\shortmid}{C_2}Cl_3\\(\overset{\shortmid}{N}O_4)\end{matrix}\right\}$ farblose, bei 120° siedende, heftig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aether.
(Chlorpikrin)

Chlor- und Brompikrin.

Bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf mehrere chlorhaltige organische Substanzen, und bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Chlor.

Vollkommen analog ist das

Tribromnitroform . . . $\left.\begin{matrix}\overset{\shortmid}{C_2}Br_3\\(\overset{\shortmid}{N}O_4)\end{matrix}\right\}$
(Brompikrin)

Aethyl.

Symb. Ae.

$C_4H_5 = 1$ Atom	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortmid}{C_4}H_5\\\overset{\shortmid}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt
in Verbindungen.	freies Aethyl = 4 Vol. Dampf.

Eigenschaften.

Das Aethyl ist ein farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von $2^1/_2$ Atmosphären und + 3° sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr — 23° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das Aethylgas besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden; es ist brennbar, und brennt mit heller leuchtender Flamme. Rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken darauf nicht ein, auch vereinigt es sich nicht direct mit Sauerstoff und anderen Metalloïden. Chlor macht davon eine Ausnahme.

Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes.

Das specifische Gewicht des Aethyls ist 2,046, ein Atom desselben entspricht daher 2 Vol., ein Molekül dagegen 4 Volumina. Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes oder Alkohols, dessen Studium dem aller übrigen Alkohole vorherging und dazu Veranlassung gab.

Bildung und Darstellung.

Das freie Aethyl erhält man aus dem Jodäthyl durch Einwirkung der Sonnenstrahlen, oder durch Einwirkung des metallischen Zinks bei höherer Temperatur. Auf erstere Weise erhält man das Aethyl nicht rein, sondern durch etwa 30 Proc. Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas verunreinigt, welche durch partielle secundäre Zersetzung des Aethyls entstehen: $2\,(C_4H_5) = C_4H_5, H + C_4H_4$. Geht die Zersetzung des Jodäthyls im Sonnenlichte bei Gegenwart von Quecksilber vor sich, so bindet sich das freiwerdende Jod an Quecksilber, und die Zersetzung geht regelmässiger und stetiger vor sich. Die Darstellung des Aethyls aus Jodäthyl und metallischem Zink geschieht in derselben Weise, wie die des Methyls. Beim Oeffnen der Röhre entweicht zuerst Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, hierauf kommt reines Aethyl, welches über Queksilber aufgefangen wird.

Verbindungen des Aethyls.

Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alkoholisatus*, Aethyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5O, HO	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Eigenschaften.

Im reinen wasserfreien Zustande stellt der Aethylalkohol eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem geistigen Geruch und brennendem Geschmack dar, deren specifisches Gewicht bei 20° C. 0,7978 ist. Der Alkohol ist flüchtig und siedet schon bei + 78° C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100° C.) konnte er nicht zum Gefrieren gebracht werden, weshalb er in den Weingeistthermometern zur Bestimmung sehr niederer Temperaturgrade angewendet wird. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Innerlich wirkt er als heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berauschenden geistigen Getränke.

Zum Wasser zeigt der Alkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols.

Weingeist oder Spiritus ist ein Gemisch von Alkohol und Wasser.

Das, was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemische von variabeln Mengen Wasser und Alkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol.

Absoluter Alkohol oder Spiritus vini alkoholisatus ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80 bis 85 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 bis 30 Proc. Alkohol.

Auf seiner wasserentziehenden Kraft beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate.

Auch organischen Substanzen entzieht der Alkohol mit grosser Begierde Wasser, und hierauf beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate, die er übrigens auch dadurch vor der Fäulniss schützt, dass er die Albuminate coagulirt.

Er ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel.

Mit Aether mischt sich der Alkohol in allen Verhältnissen, und ist, ähnlich dem Wasser, ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig gehaltener Stoffe sind unter dem

Namen Tinkturen officinell. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als sogenannte Lacke zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände.

Tinkturen. Lacke.

Von anorganischen Salzen sind einige in Alkohol löslich, andere aber unlöslich.

Auch für Gase besitzt der Alkohol im Allgemeinen ein sehr beträchtliches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Cyangas, Aethyl, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor und andere mehr.

Er absorbirt viele Gase.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden Alkoholate genannt.

Alkoholate.

Seine Dampfdichte wurde 1,589 gefunden; er entspricht demnach 4 Volumina, denn:

Volumenverhältnisse.

4 Aeq.	C	4 Vol.	3,3200
6 „	H	12 „	0,8304
2 „	O	2 „	2,2120
1 Aeq. Alkohol			$\frac{6,3624}{4} = 1,5906$

eine Zahl, welche von der durch den Versuch gefundenen wenig abweicht.

Unter der Einwirkung chemischer Agentien erleidet der Alkohol zahlreiche Zersetzungen, die hier alle aufzuzählen, um so weniger am Platze wäre, als eben der Alkohol der Ausgangspunkt für die meisten Aethyl- und einige andere chemische Verbindungen ist, die aus ihm unter dem Einflusse sehr mannigfacher Affinitätswirkungen entstehen, und die wir, insofern sie besonderes Interesse gewähren, im Verlaufe dieses Werkes noch besprechen werden.

Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt zeigt der Alkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in Essigsäure durch Oxydation über:

Oxydation des Alkohols.

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des concentrirten, durch Platinmohr. Auch eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt. (Döbereiner's Glühlampe.)

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des Sauerwerdens weingeistarmer geistiger Getränke.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure aber ist keine directe, sondern es wird zuerst Aldehyd gebildet, welches sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.

Das Sauerwerden geistiger Getränke beruht auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + 2O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2HO$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

Alkoholometrie.

Alkoholometrie. Wegen seiner mannigfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelswaare, und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variabeln Mengen Wasser, und enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten den Gehalt des Weingeistes an Alkohol, am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. Derartige Tabellen finden sich in allen Handbüchern der technischen und pharmaceutischen Chemie.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich das Aräometer an, und zwar ein solches mit rationeller Scala, auf dem die specifischen Gewichte selbst aufgetragen sind, oder ein solches mit empirischer Scale: ein Alkoholometer, auf dem sich gleich die Volumenprocente selbst aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles die Volumenprocente, und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angebend. In der pharmaceutischen und technischen Praxis wendet man auch wohl die für Flüssigkeiten leichter als Wasser bestimmten Aräometer von Baumé und Beck an, die so construirt sind, dass der Punkt, bis zu welchem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 0 bezeichnet ist, der Punkt aber, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specif. Gew. einsinkt, mit 30. Der Abstand ist sonach in 30 gleiche Theile eingetheilt, und die Scale in diesem Verhältnisse aufgetragen. Diese Aräometer geben sonach den Alkoholgehalt eines Weingeistes in Graden an. Ein Weingeist von 30 Graden Beck wäre demnach ein solcher von 0,850 specif. Gew., d. h. von 84 Volumenprocenten.

Aräometer von Baumé und Beck.

Sie geben den Alkoholgehalt des Weingeistes in empirischen Graden an.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Gewinnung des Alkohols. Der Alkohol ist ein Product der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zersetzung auf das was im allgemeinen Theile über Gährung gesagt wurde (S. 66), und auf den Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen zum grössten Theile in Alkohol und Kohlensäure zerfällt; nach folgendem Schema:

Bildung des Alkohols durch geistige Gährung.

1 Aeq.	Traubenzucker	=	$C_{12}H_{12}O_{12}$ =
2 „	Alkohol	=	$C_8H_{12}O_4$ =
4 „	Kohlensäure	=	$C_4\ O_8$ =
			$C_{12}H_{12}O_{12}$

In allerdings sehr geringen Mengen werden übrigens bei der geistigen Gährung noch andere Substanzen gebildet, worunter wir hier Glycerin, Bernsteinsäure und Amylalkohol nennen.

Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke, des Branntweins und Weingeistes aus Traubensaft, Cerealien, Kartoffeln, den Waschwassern des Krapps, aus Queckenwurzel (*Triticum repens*), und aus den Früchten des Vogelbeerbaums (*Sorbus Aucuparia*). Das Stärkmehl der Cerealien und Kartoffeln wird zu diesem Behufe durch den Maischprocess vorher in Zucker verwandelt. Die Quelle des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie sich selbst unter geeigneten Bedingungen überlässt (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt.

Destillation des Weingeists in den Spiritusfabriken.

Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Sie sind auch das Material für die Darstellung des Weingeists im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft, und immer nur die ersten Antheile des Destillats auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend, und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeists im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen durch den Dampf der vorhergehenden in einem und demselben Apparate erfolgen, und dass man die Weingeistdämpfe in gewissen Theilen des Apparats unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat giebt, und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Darstellung des absoluten Alkohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbem die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 bis 90 Volumenprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wiederholt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen und destillirt dann.

Auch andere Bildungsweisen des Aethylalkohols sind erwähnenswerth, so die aus Mannit, Sorbit, Glycerin bei der Gährung mit Käse unter Zusatz von Kreide, und die durch Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Aldehyd:

$$C_4H_4O_2 + 2H = C_4H_6O_2.$$

Synthetische Darstellung des Alkohols.

Auf synthetischem Wege erhält man Alkohol durch Einwirkung von Aethylen (ölbildendem Gase) auf concentrirte Schwefelsäure. Lässt

man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren, und destillirt dann, so enthält das Destillat Aethylalkohol:

$$C_4H_4 + 2HO = C_4H_6O_2.$$

Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Alkohol.

Anwendungen des Weingeists.

Der Weingeist findet in der Pharmacie, Medicin, Technik, in der praktischen Chemie und im gewöhnlichen Leben eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient zur Bereitung von Arzneien (Tinkturen, *Extracta vinosa* etc.), als Auflösungsmittel, namentlich für Harze (Firnisse und Lacke), zur Conservation anatomischer Präparate, als Auflösungs-, Scheidungs- und Fällungsmittel in der analytischen Chemie, verdünnt als Getränk (Branntwein), als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc. Er ist endlich das wirksame Princip der geistigen Getränke.

Geistige Getränke.

Geistige Getränke.

Es gehören hierher: Wein, Branntwein, Liqueure, Obstweine, Bier- und der Kumis der Tartaren.

Wein.

Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 — 24 Proc. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kali, sowie freie Weinsäure und anorganische Salze. — Das sogenannte Bouquet oder die Blume des Weines ist bedingt durch die Gegenwart kleinerer Mengen flüchtiger, wahrscheinlich zu den zusammengesetzten Aetherarten gehörender Stoffe. Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoff der Hülsen der blauen oder schwarzen Trauben her, mit welchen man den Traubensaft, um rothen Wein zu erzeugen, gähren lässt, wobei dieser blaue Farbstoff durch die freie Säure des Weines in Roth umgewandelt wird. Die südlichen Weine sind die alkohol- und zuckerreichsten, die Rheinweine und Moselweine unter den edleren Weinen die alkoholärmsten.

Schaumweine.

Schaumweine, moussirende Weine, Champagner sind leichte Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten, und bei dem Oeffnen der Flasche entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollständig vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt und verkorkt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet, und die entwickelte Kohlensäure sich unter dem gegebenen starken Drucke im Weine löst. Durch vorsichtiges Oeffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete in den Hälsen angesammelte Hefe austreten, füllt mit gereinigtem Weine nach und verschliesst nun die Pfröpfe luftdicht. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen ein nicht unerheblicher Verlust statt.

Branntwein.

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbranntwein ist aus der Kartoffelmaische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien, Cognac durch Destillation von französischen Weinen, Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisirbaren Zucker: der Melasse der Zuckerfabriken, Rum aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen unkrystallisirbaren Syrupen. Der sogenannte Arrak ist entweder ein aus dem gegohrenen Safte der Blüthenkolben der Arekapalme gewonnener Branntwein mit mancherlei Zusätzen, — oder aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis dargestellt. Rum und Arrak werden in Europa vielfach nachgeahmt, indem man Weingeist durch Caramel braun färbt, und durch Buttersäure- oder Ameisensäureäther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitza der Slaven) bereitet man in Ungarn und Croatien aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden. Das Kirschwasser erhält man aus den mit den Kernen zerstossenen und gegohrenen Kirschen.

Dadurch, dass man Branntwein über aromatische Pflanzenstoffe, welche ätherische Oele enthalten, destillirt, erhält man die aromatischen gebrannten Wasser, so z. B. den Gin, Genièvre oder Wachholderbranntwein durch Destillation von Branntwein über zerstossene Wachholderbeeren. Liqueure sind aromatische Branntweine mit Zucker versetzt.

Liqueure.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins enthalten mehr oder weniger Amylalkohol (Fuselöl), von welchem man sie durch Filtration durch Knochenkohle befreien kann. Rum und Arrak enthalten färbende Materien und eigenthümliche nicht näher gekannte Arome, die aromatisirten Branntweine ätherische Oele.

Obstweine.

Die Obstweine: Aepfel-, Birnenwein, werden aus gegohrenem Aepfel- und Birnensafte dargestellt. Ihr Alkoholgehalt ist geringer, wie der der Weine.

Bier.

Das Bier ist ein weingeistiges Getränk, welches durch Gährung von heiss bereiteten Auszügen von gekeimter Gerste (Malz), auch wohl Weizen (Weizenbier) mit (braune Biere), oder ohne (Weissbiere) Zusatz von Hopfen auf einem ziemlich umständlichen Wege gewonnen wird. Die Hauptoperationen der Bierfabrikation sind: 1. Das Malzen, d. h. die künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste, und das Darren des Malzes. 2. Das Maischen: die Extraction des Malzes mit Wasser. 3. Das Kochen dieser Flüssigkeit, der Bierwürze mit Hopfen (bei den Braunbieren), und 4. die Gährung, welche durch die Bierhefe eingeleitet wird. Während des Keimens der Gerste erhält das Stärkmehl derselben die Eigenschaft, sich leicht in Zucker zu verwandeln; es scheint sich während des Keimprocesses ein Stoff zu bilden, welcher nach Art der Fermente auf das Stärkmehl einwirkt, und den man Diastas genannt hat. Unter dem Einflusse dieses Stoffes verwandelt sich das Stärkmehl während des Maischens grösstentheils in Zucker, während ein anderer geringerer Theil in Stärkegummi übergeht. Das Kochen der Bierwürze mit Hopfen geschieht, um dem Biere eine grössere Haltbarkeit und den ihm eigenthümlichen aromatisch-bitteren Geschmack zu geben. Durch die Gährung wird der Zucker grösstentheils in Weingeist und Kohlensäure zerlegt, von welchen Producten ersteres ganz, letzteres wenigstens zum Theil im Biere bleibt. Die sogenannten Weissbiere sind nicht, oder sehr schwach gehopfte Biere.

Das Nähere über Bierfabrikation gehört in das Gebiet der chemischen Technologie.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, Wasser, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbestandtheile und anorganische Salze. Der Weingeistgehalt der bairischen Biere beträgt durchschnittlich 3 — 4 Proc., der der Doppelbiere 5 — 7 Proc., der der englischen Biere 5 — 8 Proc.

Kumis, Arsa.

Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kalmücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen (Kumis), und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Branntwein, führt den Namen Arsa.

Aethyläther.

Syn. Aethyloxyd. Aether.

Schwefeläther. *Aether sulfuricus.*

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5O	$\left.\begin{matrix} C_4^{I}H_5 \\ C_4^{I}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$
$= 2$ Vol.	$= 4$ Vol.

Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche führt das Aethyloxyd den Namen Aether.

Eigenschaften.

Das Aethyloxyd oder der Aether ist eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruche und brennendem Geschmacke. Er ist sehr leicht; sein specifisches Gewicht ist 0,736 bei 0°, er ist sehr flüchtig und siedet schon bei einer Temperatur von 35,5° C. In Folge dieser grossen Flüssigkeit verdunstet er sehr rasch, und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt, und darauf Aether träufelt, so sinkt das Quecksilber um viele Grade. Lässt man etwas Aether auf der Hand verdunsten, so empfindet man sehr beträchtliche Kälte. Bis auf — 31° C. abgekühlt erstarrt der Aether krystallinisch. Der Aether ist in hohem Grade entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasgemenge.

Sein Dampf mit Luft gemischt bildet ein explosives Gasgemenge.

Physiologische Wirkungen.

Eingeathmet bewirken die Dämpfe des Aethyloxyds einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshülfe, doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether.

Er ist das Hauptauflösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod, und einige Eisensalze auf, und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet. Seine Dampfdichte ist 2,557, die Formel: C_4H_5O, entspricht daher 2, die Formel: $C_8H_{10}O_2$ 4 Volumina.

Zersetzungen.

An der Luft nimmt der Aether allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vergl. 2. Aufl. Bd. I. S. 567). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff, der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisirt, und gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird er ebenfalls zersetzt. Chlor, Brom und Jod geben damit zahlreiche Substitutionsproducte.

Bildung und Darstellung.

Das Aethyloxyd bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Aether bildet sich ferner bei dem Erhitzen des Alkohols auf 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren mit Jodquecksilber, gewissen Metalloxyden (wie Eisen-, Uranoxyd), mit schwefelsaurer Thonerde, Jodäthyl, Salzsäure

u. a. m. und durch Behandlung von Kaliumalkoholat mit Jodäthyl. Letztere Bildung erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\J\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\\overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumalkoholat Jodäthyl Aether Jodkalium

Diese Umsetzung ist einer der Gründe für die Verdoppelung der Formel des Aethers.

Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure.

Wenn man für den Aether die Formel: C_4H_5O, annimmt, so schiene die Theorie der Aetherbildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol auf den ersten Blick sehr einfach:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} - HO = \underset{\text{Aether}}{C_4H_5O}$$

Wir werden aber sogleich sehen, dass die bei der Aetherbildung stattfindenden Vorgänge verwickelter sind.

Wenn man Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 140°C. destillirt, so enthält das Destillat Aether, Wasser und Alkohol (bei nicht gut geleiteter Operation enthält es noch andere Producte wie Weinöl, schweflige Säure u. a.), in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, welche sonach neue Mengen von Alkohol wieder in Aether zu verwandeln vermag. Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn die Schwefelsäure das Wasser aus dem Alkohol aufnähme, und ihn dadurch in Aether verwandelte, denn dann müsste sie ja immer wasserhaltiger werden, und dadurch ihre wasserentziehende Kraft allmählich einbüssen. Weil sich auf diese Weise die Aetherbildung nicht genügend erklären liess, hat man sie lange zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet. Liebig war der erste, welcher sie auf Affinitätsvorgänge zurückführte, indem er nachwies, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zuerst Aetherschwefelsäure gebildet werde, welche der Ausgangspunkt für die Bildung des Aethers sei.

Theorie der Aetherbildung.

Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung das Product zweier gleichzeitiger neben einander verlaufender chemischer Processe, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch von einander gehalten werden müssen.

Die Aetherbildung beruht auf zwei gleichzeitigen Vorgängen. a. der Umsetzung von Alkohol und Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure und Wasser;

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat bildet sich Aetherschwefelsäure und Wasser:

I.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \leftrightarrows \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S_2}O_4\\\overset{\prime}{C_4}H_5.H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Alkohol Schwefelsäure Aetherschwefelsäure Wasser.

b. der Umsetzung von Alkohol und Aetherschwefelsäure in Aethyloxyd und Schwefelsäure.

2. **Aetherschwefelsäure** und ein zweites Molekül **Alkohol** setzen sich um in **Aethyloxyd** und **Schwefelsäurehydrat**. Es findet sonach Regeneration des letzteren statt.

II.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{S_2}O_4\\ \overset{\prime}{C_4}H_5.H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\ \overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{S_2}O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Aetherschwefelsäure — Alkohol — Aethyloxyd — Schwefelsäurehydrat.

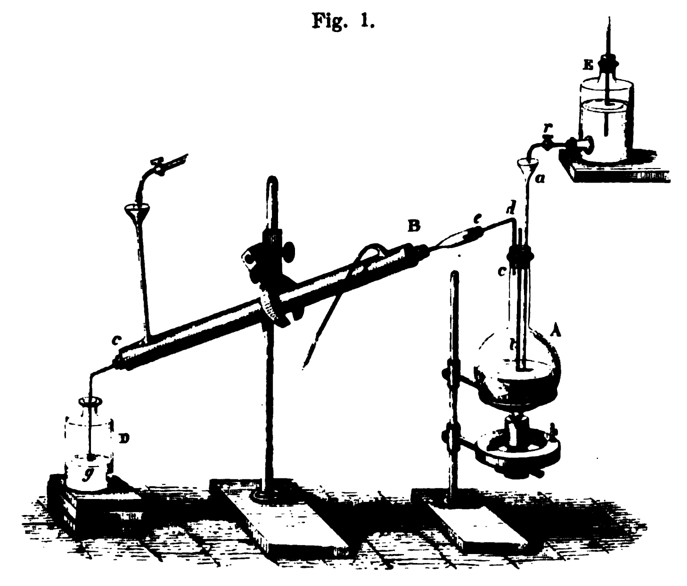
Kömmt das so regenerirte Schwefelsäurehydrat wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aetherschwefelsäure und Wasser, die Aetherschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure, und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, und warum eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln*).

Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sie-

Fig. 1.



*) Wir haben zur Erläuterung des Aetherbildungsprocesses absichtlich die typischen Formeln gewählt, da sie gerade hier vortrefflich geeignet sind, den Platzwechsel der Moleküle und Atome zu versinnlichen, und zugleich einen der Gründe deutlich machen, aus denen die Anhänger der Typentheorie die Formel des Aethers doppelt so gross annehmen, wie die Anhänger der Radicaltheorie.

den erhitzt, und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufliessen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Der Kolben *A* (Fig. 1) enthält die Mischung von Weingeist und Schwefelsäure, er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in Verbindung, das Destillat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichterröhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* allmählich Weingeist nachfliessen.

Das erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, und hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste $^1/_3$ des Destillats enthält nun fast reinen aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officinellen Aether. Um diesem das Wasser zu entziehen, lässt man ihn über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen, und destillirt.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Aethyls.

Neutrale Ester.

Ueber ihre Constitution, Bildung und allgemeinen Eigenschaften gilt das bei den Estern des Methyls Gesagte.

Schwefelsäure-Aethyläther.

Syn. Schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, SO_3

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ (C_4'H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Schwefelsäure-Aethyläther.

farblose, brennend schmeckende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,12 specif. Gewicht, mit Wasser nicht mischbar, nur schwierig unzersetzt destillirbar. Ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit letzterem zerfällt es in Alkohol, Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure.

Man erhält diesen Ester durch directe Einwirkung von Aethyläther auf wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte.

Salpetersäure-Aethyläther.

Syn. Salpetersaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, NO_5

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} N'O_4 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Salpetersäure-Aethyläther.

farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit von süsslich-brennen-

b. der Umsetzung von Alkohol und Aetherschwefelsäure in Aethyloxyd und Schwefelsäure.

2. Aetherschwefelsäure und ein zweites Mol. ... setzen sich um in Aethyloxyd und Schwefelsäure, ... sonach Regeneration des letzteren statt.

Rasch ... löslich. ... trirter reiner S... terem man 6 Th...

II.

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{S_2}O_4 \\ \overset{I}{C_4}H_5.H \end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = C^I ...$$

Aetherschwefelsäure — Alkohol

Kömmt das so regenerirte Schw... zusammen, so bildet sich wi... Aetherschwefelsäure zerlegt ... felsäure, und so geht der ... warum das Wasser mit ... immer ihre ätherbilder... davon hinreicht, gro...

Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

Das zweckm... gendes:

Ein Gemis... von 85 Proc. ...

Salpeteräther.

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{N}O_2 \\ C_4\overset{I}{H_5} \end{matrix}\right\}O_2$$

... riechende Flüssigkeit von 0,947 spec. ... Erzeugt starke Verdunstungskälte, und ... mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol ... Durch Kalihydrat wird er allmählich in sal... petrigsaures Kali und Alkohol umgesetzt. ... zersetzt sich mit der Zeit und wird ... sauer. Er zersprengt daher sehr leicht ... Entwickelung von Stickstoffgas ... wird, und ist aus diesem Grunde in ... Gefässen, in denen er aufbewahrt ... nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren.

Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Esters findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kali, Schwefelsäure und Alkohol kann er mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kali oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

Kohlensäure-Aethyläther.

Syn. Kohlensaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:

$$C_4H_5O, CO_2$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}O_2 \\ (\overset{I}{C_4}H_5)_2 \end{matrix}\right\}O_4$$

Kohlensäure-Aethyläther.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, von 0,975 spec. Gew. und bei 125° sie-

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dieser Ester er entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Durch eine alkoKalilösung wird er in kohlensaures Kali und Alkohol umgesetzt: Ammoniak verwandelt ihn in Carbaminsäure-Aethyl-than). Wir werden auf diese Verbindung weiter unten zu-

Carbaminsäure-Aethyläther

den Kohlensäureäthyläther durch Einwirkung von Kalium oder ureäther. Er wird aber sonst noch auf mehrfache Weise ge- Einwirkung von Wasser auf Chlorkohlensäure-Aether, bei der Alkohols durch flüssiges Chlorcyan; bei der Destillation von äthyl- Kali und äthylschwefelsaurem Kali, endlich bei der Einwirkung von auf kohlensaures Silberoxyd.

Borsäure-Aethyläther.

Syn. Borsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_4H_5O)_3, BO_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{B} \\ (\overset{I}{C_4}H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 spec. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwickelung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung bald in Borsäure und Alkohol. Auch an der Luft erleidet er diese Zersetzung.

Borsaures Aethyloxyd.

Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von dreifach Chlorbor auf Alkohol. Besser aber durch Destillation eines innigen Gemenges von äthylschwefelsaurem Kali und entwässertem Borax, Schütteln des Destillats mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Chlorcalcium und Rectification der decantirten oberen sich bildenden Schichte.

Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.

Kieselsäure-Aethyläther.

Syn. Kieselsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_4H_5O)_2, SiO_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si} \\ (\overset{I}{C_4}H_5)_4\end{matrix}\right\}O_8$

Farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 spec. Gew. und 165° Siedpunkt. Mit weisser Flamme brennbar, in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber damit in Alkohol und gallertige Kieselsäure. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

Kieselsäure-Aethyläther.

dem Geschmack, 1,11 specif. Gewicht und bei 85° C. siedend. Rasch und stärker erhitzt, explodirt sie, sie ist brennbar, in Wasser unlöslich.

Wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 8 Thln. concentrirter reiner Salpetersäure und Alkohol von 94 Volumprocenten, in welch letzterem man 6 Thle. Harnstoff aufgelöst hat, der Destillation unterwirft.

Salpetrigsäure-Aethyläther.

Syn. Salpetrigsaures Aethyloxyd. Salpeteräther.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, NO_3

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Salpetrigsäure-Aethyläther.

Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 spec. Gew. Schon bei 16,4° siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte, und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen. Durch Kalihydrat wird er allmählich in salpetrigsaures Kali und Alkohol umgesetzt.

Vorsicht bei seiner Aufbewahrung.

Der Salpetrigsäure-Aethyläther zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwickelung von Stickstoffgas sauer. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird, und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren.

Darstellung des reinen Aethers,

Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Esters findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt.

des *Spiritus nitroso-aethereus*.

Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kali, Schwefelsäure und Alkohol kann er mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kali oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

Kohlensäure-Aethyläther.

Syn. Kohlensaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, CO_2

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Kohlensäure-Aethyläther.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, von 0,975 spec. Gew. und bei 125° sie-

dend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dieser Ester ist schwer entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Durch eine alkoholische Kalilösung wird er in kohlensaures Kali und Alkohol umgesetzt: Wässeriges Ammoniak verwandelt ihn in Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan). Wir werden auf diese Verbindung weiter unten zurückkommen.

Carbaminsäure-Aethyläther.

Man gewinnt den Kohlensäureäthyläther durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxalsäureäther. Er wird aber sonst noch auf mehrfache Weise gebildet; so bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorkohlensäure-Aether, bei der Zersetzung des Alkohols durch flüssiges Chlorcyan; bei der Destillation von äthylkohlensaurem Kali und äthylschwefelsaurem Kali, endlich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf kohlensaures Silberoxyd.

Borsäure-Aethyläther.

Syn. Borsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_4H_5O)_3, BO_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{B} \\ (C_4\overset{I}{H_5})_3\end{matrix}\right\} O_6$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 spec. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwickelung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässeriger Lösung bald in Borsäure und Alkohol. Auch an der Luft erleidet er diese Zersetzung.

Borsaures Aethyloxyd.

Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von dreifach Chlorbor auf Alkohol. Besser aber durch Destillation eines innigen Gemenges von äthylschwefelsaurem Kali und entwässertem Borax, Schütteln des Destillats mit 1/4 seines Gewichts Chlorcalcium und Rectification der decantirten oberen sich bildenden Schichte.

Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.

Kieselsäure-Aethyläther.

Syn. Kieselsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_4H_5O)_2, SiO_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si} \\ (C_4\overset{I}{H_5})_4\end{matrix}\right\} O_8$

Farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 spec. Gew. und 165° Siedpunkt. Mit weisser Flamme brennbar, in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber damit in Alkohol und gallertige Kieselsäure. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

Kieselsäure-Aethyläther.

Man erhält den Kieselsäureäthyläther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile des Destillates enthalten einen Kieselsäureäther von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\overset{I}{C_4}H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$; er siedet bei 350°.

Phosphorsäure-Aethyläther.

Syn. Phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_4H_5O)_3, PO_5$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{P}O_2\\(\overset{I}{C_4}H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$

Phosphorsäure-Aethyläther.

Farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von ekelhaftem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Spec. Gew. 1,086; Siedpunkt nicht mit Sicherheit bestimmt.

Man erhält diesen Ester durch trockene Destillation des diäthylphosphorsauren Bleioxyds, in geringer Menge auch bei der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, und von Jodäthyl auf phosphorsaures Silberoxyd.

Auch ein Pyrophosphorsäure-Aethyläther und ein Ueberchlorsäure-Aethyläther sind dargestellt, letzterer ist eine bei den unbedeutendsten Veranlassungen mit grosser Heftigkeit explodirende Flüssigkeit.

Aethersäuren des Aethyls.

Aethyl-Schwefelsäure.

Syn. Aetherschwefelsäure. Aethylschwefelsäure. Weinschwefelsäure. Saures schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_5O, SO_3 . HO, SO_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{II}{S_2}O_4\\H.\overset{I}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_4$

Aethyl-Schwefelsäure.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 spec. Gew., Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Diese Säure ist wenig beständig, und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat und Aether. Verdünnt zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

Aethylschwefelsäure Salze.

Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure, und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine typische Formel, wenn M ein beliebiges Metall bedeutet:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{S_2}O_4\\M.\overset{I}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_4$$

ist.

Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich, und geben bei der trocknen Destillation mit Kalkhydrat ein schwefelsaures Salz und Alkohol. Für sich destillirt, geben sie das sogenannte **schwere Weinöl**, eine ölartige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich bei schlecht geleiteter Destillation auch im rohen Aether findet. Beim Kochen liefert das Weinöl ein leichtes Oel: **Aetherol**, dem ölbildenden Gase isomer, und beim Stehen in der Kälte scheidet sich zuweilen ein fester Körper, das **Aetherin** ab, der bei 110° C. schmilzt und bei 260° C. sublimirt. Er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Aetherol.

Der **äthylschwefelsaure Kalk** krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln, und ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung, mit kohlensaurem Kali versetzt, giebt **äthylschwefelsaures Kali**: grosse wasserhelle Tafeln.

Der **äthylschwefelsaure Baryt** ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryt. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol.

Darstellung der Aethyl-Schwefelsäure.

Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85% und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während der äthylschwefelsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt, und verdampft zur Krystallisation. Der auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryt, genau bis zur Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt, giebt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird.

Die Aethyl-Schwefelsäure ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Aethers.

Auch **äthylselensaure Salze** sind dargestellt. Ihre Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{Se}\,O_4 \\ M\cdot C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$$

Aethyl-Dithionsäure.

Syn. Aether-schweflige Säure. Aethylunterschwefelsäure. Saures schwefligsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:

$$HO, C_4H_5O, 2SO_2$$
$$HO, C_4H_5, S_2O_5$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{S_2}O_2 \\ H.\overset{I}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_5 \\ \overset{II}{S_2}O_4 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethyl-Dithionsäure.

Letztere Formel leitet sich von dem gemischten Typus Wasserstoff-Wasser

$$\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

ab, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl $\overset{II}{S_2O_4}$ zusammengehalten wird, und in welchem ausserdem noch 1 H durch Aethyl substituirt ist.

Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack. In starker Kälte krystallisirbar. In hoher Temperatur wird sie zersetzt.

Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig. Mit Kalihydrat geschmolzen, verwandeln sie sich in ein Gemenge von gleichen Aequivalenten schwefligsauren und schwefelsauren Kali's.

Man erhält diese Aethersäure durch Oxydation des zweifach Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure. Man stellt zuerst das Bleisalz dar, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Aethyl-Kohlensäure.

Syn. Doppelt kohlensaures Aethyloxyd. Aether-Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:

$$C_4H_5O, CO_2 . HO, CO_2$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2O_2} \\ H.\overset{I}{C_4H_5} \end{matrix}\right\} O_4$$

Aethyl-Kohlensäure.

Ist im freien Zustande nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali als äthylkohlensaures Kali bekannt. Dieses in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salz erhält man, wenn man in eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Mit Wasser zerlegt es sich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali.

Aethyl-Sulfokohlensäure.

Syn. Xanthogensäure. Aethyl-Schwefelkohlenstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:

$$HO, C_4H_5O, 2CS_2$$

Nach der Typentheorie:

Typus

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S_2 \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4H_5} \\ \overset{II}{C_2S_2} \end{matrix}\right\} S_2 \\ H \} O_2 \end{matrix}\right.$$

Schwefelwasserstoff-Wasser.

Aethyl-Sulfokohlensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus zuerst röthend, dann bleichend, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich, und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelwasserstoff.

Ihre Salze sind zum Theil in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie zersetzt.

Man erhält diese Aethersäure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen, seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

Aethyl-Phosphorsäure.

Syn. Aetherphosphorsäure. Saures phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$2\,HO, C_4H_5O, PO_5$	$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{P}O_2 \\ H_2 . \overset{\text{I}}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_6$

Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, deren verdünnte wässerige Lösung in der Siedhitze nicht zersetzt wird. In concentrirter Lösung erhitzt, zerfällt sie in Aether, Alkohol, ölbildendes Gas und Phosphorsäure. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung, coagulirt Eiweiss, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus.

Aethyl-Phosphorsäure.

Die äthylphosphorsauren Salze sind sehr beständig, zum Theil krystallisirbar; einige davon sind in Wasser schwer löslich. Die Aethyl-Phosphorsäure bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von syrupförmiger Phosphorsäure und Alkohol; man verdünnt mit Wasser, setzt kohlensauren Baryt bis zur Sättigung zu, bringt die Lösung des äthylphosphorsauren Baryts zur Krystallisation, und zersetzt dieses Salz durch Schwefelsäure.

Diäthyl-Phosphorsäure.

Syn. Diäthyloxydphosphorsäure. Diäthylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$HO(C_4H_5O)_2, PO_5$	$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{P}O_2 \\ H(\overset{\text{I}}{C_4}H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$

Unkrystallisirbarer, stark saurer Syrup, beim Erwärmen sich zersetzend. Ihre Salze sind krystallisirbar, und so weit man sie kennt, in Wasser löslich.

Diäthyl-Phosphorsäure.

Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol oder Aether neben Aethylphosphorsäure und Phosphorsäure-Aethyläther, am besten, wenn man wasserfreie Phosphorsäure allmählich Alkoholdampf absorbiren lässt.

Auch eine äthylphosphorige Säure $\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{P} \\ \overset{\text{I}}{C_4}H_5 . H_2\end{matrix}\right\}O_6$ und ein Phosphorigsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{P} \\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ sind dargestellt.

Haloïdäther des Aethyls.

Aethylchlorür.

Syn. Chloräthyl. Leichter Salzäther.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5, Cl	$\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_4}H_5 \\ Cl\end{matrix}\right\}$

Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. schon

Chloräthyl.

siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0,874 specif. Gew. Verbrennt mit grüngesäumter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

[D]arstellung. Man erhält das Chloräthyl durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmen Wasser gefüllte Flasche, und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Aethyljodür.

Syn. Jodäthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_5, J	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ J \end{matrix}\right\}$

[Jo]däthyl. Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und 72,2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, und daraus durch Wasser wieder fällbar. Das Jodäthyl ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethylgas. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwicklung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung sehr interessanter Verbindungen: der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m.

[Da]rstellung [de]s Jod[äth]yls. Es giebt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen:

$$PJ_5 + 5(C_4H_6O_2) = 5C_4H_5, J + 3HO, PO_5 + 2HO.$$

Auf synthetischem Wege erhält man das Jodäthyl durch Einwirkung des Aethylens: C_4H_4 auf Jodwasserstoff: $C_4H_4 + HJ = C_4H_5J$.

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: In ein Gemenge von 10 Thln. amorphen Phosphor und 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. trägt man in Portionen 100 Thle. trockenes Jod ein, lässt 24 Stunden stehen, und destillirt das gebildete Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit etwas Natronlauge geschüttelt, das gefällte Jodäthyl von der überstehenden wässrigen Schicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert, und nun durch Destillation rein erhalten.

Aethylbromür.

Syn. Bromäthyl.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5, Br

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}$

Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und 40,7° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Die Darstellung des Bromäthyls ist der des Jodäthyls analog.

Bromäthyl.

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate.

Unter intermediären Aethern versteht man Verbindungen, welche nach der Radicaltheorie als Verbindungen zweier Aether, nach der Typentheorie als Wasser angesehen werden, in welchem beide typische Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Alkoholradicale substituirt sind. Ihre Existenz wird von der Typentheorie als eine ihrer Stützen betrachtet.

Intermediäre Aether und Aethylate.

Aethylate sind Alkohol, in welchem der typische Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Die Radicaltheorie betrachtet sie als Verbindungen des Aethyloxyds mit Metalloxyden.

Aethyl-Methyläther.

Syn. Aethyloxyd-Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, C_2H_3O

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$

Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

Aethyl-Methyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$

Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

Kaliumäthylat.

Syn. Aethyloxyd-Kali.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, KO

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$

Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend.

Kaliumäthylat.

Das Natriumäthylat besitzt ähnliche Eigenschaften. Man erhält beide Verbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf absoluten Alkohol.

Sie dienen, wie aus Obigem erhellt, vorzüglich zur Erzeugung der intermediären Aether. Mit Jodäthyl zerfallen sie in Aether und Jod-Kalium oder -Natrium.

Schwefelverbindungen des Aethyls.

Aethylsulfür.

Syn. Einfach Schwefeläthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5, S	$\left.\begin{matrix} C_4^{I}H_5 \\ C_4^{I}H_5 \end{matrix}\right\} S_2$

Aethyl-sulfür.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich.

Man erhält das einfach Schwefeläthyl durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über, und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Aethyldi- und Trisulfür, C_4H_5, S_2 und C_4H_5, S_3, existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium, und bei der Behandlung von Natriummercaptid mit Jod.

Aethyl-Mercaptan.

Syn. Aethylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5S, HS	$\left.\begin{matrix} C_4^{I}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$

Aethyl-Mercaptan.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Das Aethylmercaptan ist sehr flüchtig, es siedet nämlich schon bei 36°. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (sein specif. Gew. ist 0,835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält das Aethyl-Mercaptan in ganz analoger Weise wie das Methyl-Mercaptan, durch Destillation nämlich von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumsulfhydrat, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} S_2^{II}O_4 \\ K \,.\, C_4^{I}H_5 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S_2 = \left.\begin{matrix} C_4^{I}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} S_2^{II}O_4 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Mit vielen Metalloxyden setzt sich das Aethylsulfhydrat unter Abscheidung von Wasser sogleich in

Mercaptide, d. h. Schwefeläthylschwefelmetalle um, am leichtesten mit Quecksilber.

Quecksilber-Mercaptid $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$ oder C_4H_5S, HgS bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. $C_4H_5S, HS + HgO = C_4H_5S, HgS + HO$. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 86° C. schmelzend, und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Quecksilber-Mercaptid.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt.

Mit Selen und Tellur geht das Aethyl ebenfalls Verbindungen ein. Die Verbindungen haben aber mehr Analogien mit den Metallradicalen wie mit den Sulfüren, sie vermögen sich nämlich mit Cl, O u. s. w. zu verbinden.

Auch mit Selen und Tellur geht das Aethyl Verbindungen ein.

Aethyl und Wasserstoff.

Aethylhydrür.

Syn. Aethylwasserstoffgas.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_5, H	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$

Farb- und geruchloses Gas von 1,057 specif. Gew., bei — 18° C. noch nicht verdichtet, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich aber in Alkohol. Verbindet sich im Lichte mit Chlor.

Aethylwasserstoff.

Diese Verbindung entsteht bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl.

Ammoniakbasen des Aethyls.

Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt, und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut, und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden.

Aethylamin,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Leichtbewegliche bei + 18° C. siedende Flüssigkeit, von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar, und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alaunlösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

Aethylamin.

Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid giebt es Aethylamin-Platinchlorid: $C_4H_7N, HCl \cdot PtCl_2$, in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Das Aethylamin treibt beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog. Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $C_2H_3, C_2N + 4H = C_4H_7N$. Diese Bildung ist der des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff analog.

Diäthylamin.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Diäthylamin.

Brennbare, bei 59° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Man erhält es durch Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylamin, wobei sich das bromwasserstoffsaure Diäthylamin in gelben Nadeln abscheidet.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Methyläthylamin.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Methyläthylamin.

Ist noch wenig bekannt.

Triäthylamin.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Triäthylamin.

Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Man erhält das Triäthylamin durch Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylamin, ferner und am leichtesten durch Erhitzen von Teträthyliumoxydhydrat.

Teträthyliumoxydhydrat.

Syn. Teträthylammoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:		Nach der Typentheorie:	Typus:
$(C_4H_5)_4NO, HO$	$\left.\begin{matrix}(C_4^{\prime}H_5)_4N \\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4^{\prime}H_5 \\ C_4^{\prime}H_5 \\ C_4^{\prime}H_5\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_4^{\prime}H_5 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Teträthyliumoxydhydrat.

Feine nadelförmige sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette, und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. In Chromoxydauflösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Teträthyliumoxydhydrat ist nicht flüchtig, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas).

$$C_{16}H_{20}NO, HO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + 2HO.$$

Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthyliumjodür giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch-glänzende dunkelgefärbte.

Das Teträthyliumjodür, $C_{16}H_{20}NJ$, ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Teträthyliumoxydhydrats, man erhält es durch Erwärmung einer Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl. Behandelt man es mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die stark alkalische Lösung enthält nun Teträthyliumoxydhydrat, welches durch Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe krystallirt erhalten werden kann.

Phosphorbasen des Aethyls.

Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und ihre Darstellung betrifft.

Die wichtigsten Verbindungen sind folgende:

Triäthylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$P(C_4H_5)_3$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} P$

Triäthylphosphin.

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0,812 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, im verdünnten Zustande sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei 127,5° C., kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe, und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgas.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Verbindungen des Triäthylphosphins.

Das Triäthylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel und Selen zu folgenden Verbindungen:

$P(C_4H_5)_3O_2$ = Triäthylphosphinoxyd,
$P(C_4H_5)_3S_2$ = Triäthylphosphinsulfid,
$P(C_4H_5)_3Se_2$ = Triäthylphosphinselenid.

Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl.

Phosphäthyliumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$P(C_4H_5)_4, O, HO$	$\left.\begin{matrix} P(C_4H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ oder $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} P \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Phosphäthyliumoxydhydrat.

Entspricht in allen Beziehungen dem Teträthylium- und Phosphomethyliumoxydhydrat. Wie letzteres wird es aus dem Jodür dargestellt. Das Phosphäthyliumjodür erhält man durch Behandlung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl, als ein weisses Krystallpulver; die Jodverbindung durch Silberoxyd zersetzt, liefert unter Abscheidung von

Jodsilber das Oxydhydrat. Letzteres ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter, und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid bildet die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen giebt auch Goldchlorid. Die bisher dargestellten interessanten Verbindungen sind folgende:

Phosphäthyliumjodür	$P(C_4H_5)_4, J$
Phosphäthylium-Platinchlorid	$P(C_4H_5)_4, Cl, PtCl_2$
Phosphäthylium-Goldchlorid	$P(C_4H_5)_3, Cl, AuCl_3$
Phosphomethyl-Triäthylium-Platinchlorid	$PC_2H_3 . (C_4H_5)_3, Cl, PtCl_2$

Metallverbindungen des Aethyls.

Auch hier können wir uns auf die allgemeinen Bemerkungen beziehen, die wir den betreffenden Methylverbindungen vorangeschickt haben. Die wichtigeren derartigen Verbindungen sind folgende:

Aethyl und Arsen.

Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylverbindungen proportional zusammengesetzt. Doch ist das Arsenmonäthyl noch nicht dargestellt. Man kennt die Verbindungen:

$As(C_4H_5)_2$ = Arsendiäthyl,
$As(C_4H_5)_3$ = Arsentriäthyl,
$As(C_4H_5)_4$ = Arsenäthylium.

Ferner die gemischten Verbindungen:

$As(C_4H_5)_2(C_2H_3)$ = Diäthylmethylarsin,
$As(C_2H_3)_2(C_4H_5)$ = Dimethyläthylarsin,
$As(C_4H_5)_2(C_2H_3)_2$ = Arsendimethyldiäthylium.

Arsendiäthyl.

Syn. Aethylkakodyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$As(C_4H_5)_2$	$\left.\begin{array}{l}As(C_4H_5)_2\\As(C_4H_5)_2\end{array}\right\}$

Gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich und zwischen 185 bis 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Arsendiäthyl.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Die Arsendiäthylsäure, $As(C_4H_5)_2, O_3, HO$, bildet sich, wenn eine weingeistige Lösung des Arsendiäthyls längere Zeit der Luft ausgesetzt ist. Sie ist kry-

stallisirbar, zerfliesslich, und verbindet sich mit Metalloxyden zu wohlcharakterisirten Salzen.

Arsendiäthyljodür: $As(C_4H_5)_2J$, durch directe Vereinigung von Jod und Arsendiäthyl gebildet, ist ein schweres gelbes, in Wasser unlösliches Oel.

Man erhält das Arsendiäthyl neben Arsentriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsendiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.

Arsentriäthyl.

Syn. Triäthylarsin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$As(C_4H_5)_3$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} As$

Arsentriäthyl.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsendiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsinoxyd.

Seine Verbindungen sind folgende:

Arsentriäthyloxyd	$As(C_4H_5)_3, O_2$	Sättigungsverhältniss: AsO_5.
Arsentriäthylsulfid	$As(C_4H_5)_3, S_2$	
Arsentriäthylchlorür	$As(C_4H_5)_3, Cl_2$	
Arsentriäthyljodür	$As(C_4H_5)_3, J_2$	

Das Arsentriäthyloxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

Das Triäthylarsin bildet sich neben Arsendiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium und destillirt vor dem Arsendiäthyl über. Auch bei der Destillation des Arsenäthyliumjodürs über Kalihydrat wird neben Alkohol Triäthylarsin erhalten: $As(C_4H_5)_4J + KO.HO = KJ + As(C_4H_5)_3 + C_4H_6O_2$.

Diäthylmethylarsin und Dimethyläthylarsin.

Diäthylmethylarsin		Dimethyläthylarsin
$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} As$	und	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} As$

erhält man, ersteres durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Arsenmonomethyljodür: $As(C_2H_3)J + 2(ZnC_4H_5) = 2ZnJ + As(C_2H_3)(C_4H_5)_2$; letzteres bei der Behandlung von Arsendimethyljodür mit Zinkäthyl: $As(C_2H_3)_2J + Zn, C_4H_5 = ZnJ + As(C_2H_3)_2(C_4H_5)$. Beides sind bewegliche farblose unangenehm riechende flüchtige Flüssigkeiten.

Arsenäthyliumoxydhydrat.

Syn. Arsenteträthyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

$As(C_4H_5)_4, O, HO$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} As(\overset{|}{C_4}H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} \overset{|}{C_4}H_5 \\ \overset{|}{C_4}H_5 \\ \overset{|}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} \overset{|}{C_4}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Arsenäthylium-oxydhydrat.

Das Arsentriäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl direct zu Arsenäthyliumjodür, und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber in Arsenäthyliumoxydhydrat über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und neutralisirt Säuren vollständig.

Auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf gepulvertes Arsen in zugeschmolzenen Röhren wird Arsenäthyliumjodür erhalten. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsendimethyl endlich erhält man die gemischte Verbindung

Arsendimethyldiäthyliumjodür: $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2J$,

welches mit Silberoxyd Jodsilber und Arsendimethyldiäthyliumoxydhydrat: $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2O, HO$, giebt.

Aethyl und Antimon.

Man kennt zwei Verbindungen des Aethyls mit Antimon, welche als ungesättigte Verbindungen (bezogen auf SbX_5) beide organische Radicale sind, nämlich:

$Sb(C_4H_5)_3$ = Triäthylstibin
$Sb(C_4H_5)_4$ = Stibäthylium.

Triäthylstibin.

Syn. Antimonäthyl, Stibäthyl.

Nach der Radicaltheorie:

$Sb(C_4H_5)_3$

Nach der Typentheorie

$$\left.\begin{matrix} \overset{|}{C_4}H_5 \\ \overset{|}{C_4}H_5 \\ \overset{|}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} Sb$$

Triäthylstibin.

Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht, bei 158° C. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft, und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft.

Man erhält es auf ähnliche Weise, wie das Trimethylstibin. Auch die Zusammensetzung seiner Verbindungen ist der der Trimethylstibinverbindungen analog. Die wichtigsten sind:

Triäthylstibinoxyd	$Sb(C_4H_5)_3O_2$	Sättigungsverhältniss: SbO_5.
Triäthylstibinsulfid	$Sb(C_4H_5)_3S_2$	
Triäthylstibinchlorür	$Sb(C_4H_5)_3Cl_2$	
Triäthylstibinjodür	$Sb(C_4H_5)_3J_2$	
Triäthylstibinbromür	$Sb(C_4H_5)_3Br_2$	
Triäthylstibinoxychlorür	$Sb(C_4H_5)_3O, Cl$	
Triäthylstibinoxyjodür	$Sb(C_4H_5)_3O, J$	

Das Triäthylstibinoxyd verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Aeq. Säure enthalten.

Stibäthyliumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

$$Sb(C_4H_5)_4, O, HO$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} Sb(C_4H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Sb \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Stibäthyliumoxydhydrat. Bildungsweise, allgemeiner Charakter und Eigenschaften dieser Verbindung sind analog denen des Arsen- und Stibmethylium- und des Arsenäthyliumoxydhydrats.

Aethyl und Wismuth.

Wismuthäthyle. Man hat Grund, zwei Wismuthäthylverbindungen anzunehmen, nämlich:

Wismuthmonoäthyl . . . . $Bi(C_4H_5)$

Wismuthtriäthyl . . . . $Bi(C_4H_5)_3$

ersteres ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur als Chlorür und Jodür: $Bi(C_4H_5)Cl_2$ und $Bi(C_4H_5)J_2$, und als Oxyd: $Bi(C_4H_5)O_2$. Das Wismuthmonäthyloxyd verbindet sich mit 2 Aeq. Säure zu Salzen.

Das Wismuthtriäthyl: $Bi(C_4H_5)_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Hydrargyräthylchlorür: $Hg_2(C_4H_5)Cl$ und Wismuthmonäthylchlorür:

$$Bi(C_4H_5)_3 + 4\,HgCl = 2[Hg_2(C_4H_5)Cl] + Bi(C_4H_5)Cl_2$$

Das Wismuthtriäthyl erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium.

Aethyl und Zinn.

Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel, und entsprechen den verschiedenen Zinn-

oxyden. Auch von dem allgemeinen Charakter dieser Verbindungen gilt alles bei den Methylverbindungen Gesagte.

Stannäthyl.

Syn. Zinnäthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$Sn(C_4H_5)$	$\left.\begin{matrix} Sn(C_4^{\prime}H_5) \\ Sn(C_4^{\prime}H_5) \end{matrix}\right\}$ = 4. Vol. Dampf.

Farbloses, dickflüssiges Oel von 1,558 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; wird beim Erhitzen zersetzt, und zwar in metallisches Zinn und Stanndiäthyl:

Stannäthyl.

$$2\,[Sn_2(C_4H_5)_2] = Sn_2(C_4H_5)_4 + Sn_2.$$

Man erhält das Stannäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, wobei sich Stannäthyl- und Stannsesquiäthyljodür bilden. Die ätherische, unter Luftabschluss bereitete Lösung beider giebt nach dem Abdestilliren des Aethers beim Versetzen mit Alkohol und Eindampfen Stannäthyl und Stannsesquiäthyl im freien Zustande.

Folgende Verbindungen des Stannäthyls sind dargestellt:

Stannäthyloxyd	$Sn_2(C_4H_5)_2O_2$	Sättigungsverhältniss: S_2O_4 (Zinnsäure).
Stanntähyljodid	$Sn_2(C_4H_5)_2J_2$	
Stannäthylchlorid	$Sn_2(C_4H_5)_2Cl_2$	
Stannäthylbromid	$Sn_2(C_4H_5)_2Br_2$	
Stannäthyljodocyanid . . .	$Sn_2(C_4H_5)_2JCy$	
Stannäthylrhodanid	$Sn_2(C_4H_5)_2(C_2NS_2)_2$	

Das Stannäthyloxyd, durch Fällung des Stannäthyljodids mit Ammoniak erhalten, ist ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches mit Säuren Salze bildet. Die Formel des schwefelsauren Salzes ist: $Sn_2(C_4H_5)_2O_2 \cdot 2SO_3$. Die Verbindungen des Stannäthyls mit Chlor, Brom und Jod sind krystallisirbar.

Stannsesquiäthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Sn_2(C_4H_5)_3$	$\left.\begin{matrix} Sn_2(C_4^{\prime}H_5)_3 \\ Sn_2(C_4^{\prime}H_5)_3 \end{matrix}\right\}$ = 4 Vol. Dampf.

Farblose, ölige, in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche, bei der Destillation sich theilweise zersetzende Flüssigkeit, welche sich schon in der Kälte und direct mit Sauerstoff, Brom, Chlor und Jod verbindet.

Stannsesquiäthyl.

Man erhält das Stannsesquiäthyl bei der Behandlung der Stannäthyl und Stannsesquiäthyl enthaltenden ätherischen Lösung des Productes der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (80 Thle. Zinn, 20 Thle. Natrium); man fällt mit Alkohol das darin unlösliche Stannsesquiäthyl aus, während Stannäthyl gelöst bleibt und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Von den Verbindungen des Sesquistannäthyls erwähnen wir folgende:

Stannsesquiäthyloxyd	$Sn_2(C_4H_5)_3O$	Sättigungsverhältniss: Sn_2O_4 (Zinnsäure).
Stannsesquiäthylchlorid . . .	$Sn_2(C_4H_5)_3Cl$	
Stannsesquiäthylbromid . . .	$Sn_2(C_4H_5)_3Br$	
Stannsesquiäthyljodid	$Sn_2(C_4H_5)_3J$	
Stannsesquiäthylcyanid . . .	$Sn_2(C_5H_5)_3(C_2N)$	

Das Stannsesquiäthyloxyd, im wasserfreien Zustande ein klares Oel, verbindet sich mit Wasser zu Stannsesquiäthyloxydhydrat: $Sn_2(C_4H_5)_3O, HO$, welches sich bei der Zersetzung des Stannäthyljodids mit Kalihydrat bildet, und farblose glänzende Prismen darstellt, die bei 45° C. schmelzen und bei 272° C. destilliren. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und ist eine kräftige Salzbase. Die Stannsesquiäthyloxydsalze krystallisiren leicht, sind sehr löslich und besitzen einen stechenden Geruch.

Die Jodüre, Bromüre und Chlorüre des Sesquistannäthyls sind ölige Flüssigkeiten von heftigem angreifenden Geruch.

So wie das Jodzinn bilden auch Stannäthyl und Stannsesquiäthyljodür mit Ammoniak krystallisirte Doppelverbindungen. Die Sesquistannäthyljodür-Ammoniakverbindung hat die Formel: $Sn_2(C_4H_5)_3J, 2NH_3$.

Stanndiäthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Sn(C_4H_5)_2$	$\left.\begin{matrix}Sn(C_4H_5)_2\\Sn(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}$
	$= 4$ Vol. Dampf.

Stanndiäthyl.

Klare, farblose, bei 180° bis 181° C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1,187 specif. Gew.

Man erhält das Stanndiäthyl bei dem Erhitzen von Stannäthyl (s. oben), bei der Einwirkung von Stannäthyljodür auf Zinkäthyl und endlich auch bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Zinnchlorid oder mit Stannsesquiäthylchlorür.

Das Stanndiäthyl entspricht der Zinnsäure Sn_2O_4 oder dem Zinnchlorid Sn_2Cl_4, ist demnach eine Verbindung, welche dem höchsten Sättigungsverhältnisse entspricht, und kann sich demgemäss auch nicht mehr wie ein Radical verhalten. In der That verbindet es sich weder mit Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod. Jod und Brom nehmen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls heraus und verwandeln es in Stannsesquiäthyl. Mit rauchender Salzsäure setzt es sich in Aethylwasserstoff und Stannsesquiäthylchlorür um.

Auch gemischte Stanndiäthyle sind dargestellt, nämlich:

Trimethylstannäthyl . . . . $Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$
Triäthylstannmethyl . . . . $Sn_2(C_4H_5)_3(C_2H_3)$.

Aethyl und andere Metalle.

Bleiäthyle.

Die bis nun gekannten Verbindungen des Aethyls mit Blei sind nachstehende:

Bleisesquiäthyl . . . . . . $Pb_2(C_4H_5)_3$
Bleitetráthyl (Bleidiäthyl) . $Pb_2(C_4H_5)_4$

Bleitetraäthyl: $Pb_2(C_4H_5)_4$, wenn wir die Formel des braunen Bleisuperoxydes verdoppeln: Pb_2O_4, diesem höchsten Sättigungsverhältniss des Bleies entsprechend, ist aus diesem Grunde auch kein Radical, d. h. es ist nicht fähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Es stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die bei 200° C. unter partieller Zersetzung siedet, und beim Erhitzen an der Luft mit orangegelber am Rande grüngesäumter Flamme verbrennt. Specif. Gew. 1,62.

Salzsäure zerlegt das Bleitetraäthyl in Aethylwasserstoff und Bleisesquiäthylchlorür: $Pb_2(C_4H_5)_4 + HCl = C_4H_5, H + Pb_2(C_4H_5)_3 Cl$.

Demnach ist die Formel $Pb_2(C_4H_5)_4$ und die Bezeichnung Bleitetraäthyl richtiger wie die Formel $Pb(C_4H_5)_2$ und der Name Bleidiäthyl, und erscheint die Verbindung als das Analogon des Stanndiäthyls.

Man erhält das Bleitetraäthyl am einfachsten durch Behandlung von trockenem Chlorblei mit Zinkäthyl und Destillation.

Bleisesquiäthyl: $Pb_2(C_4H_5)_3$, ist im isolirten Zustande noch wenig bekannt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche mit Jod und Brom explodirt. An der Luft oxydirt sie sich zu Bleisesquiäthyloxydhydrat.

Man erhält das Bleisesquiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium.

Das Bleisesquiäthyl ist ein Radical, und vereinigt sich mit Chlor und Sauerstoff zu Verbindungen, welche dem Sättigungsverhältniss Pb_2X_4 entsprechen:

$Pb_2(C_4H_5)_3 Cl$ = Bleisesquiäthylchlorür,
$Pb_2(C_4H_5)_3 O$ = Bleisesquiäthyloxyd,
$Pb_2(C_4H_5)_3 O, HO$ = Bleisesquiäthyloxydhydrat (starke Salzbase),
$Pb_2(C_4H_5)_3 O, A$ = Bleisesquiäthyloxydsalze,
A = einer beliebigen Sauerstoffsäure.

Quecksilberäthyle.

Mit Quecksilber vereinigt sich das Aethyl in zwei Verhältnissen:
Quecksilberäthyl $Hg_2(C_4H_5)$ dem Oxydul Hg_2O entsprechend,
Quecksilberdiäthyl $Hg_2(C_4H_5)_2$ dem Oxyd Hg_2O_2 entsprechend.

Das Quecksilberäthyl ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in seinen gesättigten Verbindungen, als:

$Hg_2(C_4H_5)J$ = Quecksilberäthyljodür } krystallisirbar
$Hg_2(C_4H_5)Cl$ = Quecksilberäthylchlorür } krystallisirbar
$Hg_2(C_4H_5)O, HO$ = Quecksilberäthyloxydhydrat (stark ätzende Flüssigkeit)
$Hg_2(C_4H_5)O, NO_5$ = Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd.

Die Bildungsweisen des Jodürs sind dieselben wie die des Quecksilbermethyljodürs, das Oxydhydrat erhält man aus dem Jodür oder Chlorür bei der Behandlung mit Silberoxyd. Das Chlorür erhält man durch Fällung der Quecksilberäthyloxydsalze mit Salzsäure und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorid.

Quecksilberdiäthyl: $Hg_2(C_4H_5)_2$, ist eine farblose, bei 156° C. siedende Flüssigkeit von 2,44 specif. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich als gesättigte Verbindung nicht wie ein Radical.

Man erhält das Quecksilberdiäthyl bei der Behandlung von Quecksilberchlorid oder Quecksilberäthylchlorid mit Zinkäthyl, ebenso auch bei der Einwirkung von Quecksilbermethylchlorür auf Zinkäthyl.

Auch ein gemischtes Quecksilberäthyl, das Quecksilbermethyläthyl: $Hg_2(C_2H_3)(C_4H_5)$, scheint dargestellt werden zu können.

Zinkäthyl.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5, Zn

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Zn_2$ oder $\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ Zn_2 \end{matrix}\right\}$

= 4 Vol. Dampf.

Zinkäthyl.

Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 118° C. siedet, und ein specif. Gewicht von 1,182 hat. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme; durch Wasser wird es in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat umgesetzt.

Diese wichtige Verbindung, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher metallhaltiger organischer Radicale bildet, wie aus dem Vorstehenden zur Genüge erhellt, ist kein Radical, da sie dem höchsten Sättigungsverhältnisse des Zinks entspricht.

Das Zinkäthyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zink in höherer Temperatur und unter starkem Drucke.

Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise besteht aber darin, eine Legirung von 4 Thln. Zink und 1 Thl. Natrium fein gepulvert mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Jodäthyl zu übergiessen, und in einer Kohlensäureatmosphäre zuerst gelinde zu erwärmen, wobei sich eine Doppelverbindung: Zinkäthyl-Jodzink bildet, und dann einfach das Zinkäthyl abzudestilliren.

Die ätherische Lösung des Zinkäthyls geht bei Sauerstoffzutritt in Aethyloxyd-Zinkoxyd, ein weisses Pulver, über: $C_8H_{10}O_2 . 2ZnO$, welches mit Wasser sich in Alkohol und Zinkoxydhydrat umsetzt.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entsteht eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure (Dinitroäthylsäure), deren Zinksalz die empirische Formel $C_8H_{10}Zn_2N_2O_4$ ergiebt. Durch Einwirkung von schwefliger Säure entsteht das Zinksalz einer Säure, deren empirische Formel $C_2H_4S_2O_4$ (Methylodithionsäure) ist. Die Constitution beider Säuren ist noch nicht aufgeklärt.

Weniger genau studirt sind nachstehende Aethyl-Metalle:

Weitere Aethylmetalle.

Aluminiumäthyl: $Al_2(C_4H_5)_3$, ist nur in Verbindung mit Jod-Aluminium als eine farblose, durchdringend riechende, bei 340° bis 350° C. siedende Flüssigkeit bekannt, welche an der Luft stark raucht, und das Wasser explosionsartig zersetzt; es entsteht dabei Thonerde, Jodwasserstoff und ein mit blassblauer Flamme brennendes Gas. Verbrennt in Sauerstoff- oder Chlorgas mit violetter Flamme. Diese Verbindung wurde bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aluminium unter starkem Drucke in höherer Temperatur erhalten.

Magnesiumäthyl: $Mg(C_4H_5)$. Flüchtige, unangenehm riechende, an der Luft sich entzündende und Wasser mit Heftigkeit zersetzende Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Magnesium und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren.

Natriumäthyl: $Na(C_4H_5)$, ist im reinen Zustande nicht bekannt. Man erhält es mit viel Zinkäthyl gemengt, wovon es sich nicht trennen lässt, bei der Einwirkung von Natrium auf Zinkäthyl. Wasser zerlegt das Natriumäthyl augenblicklich in Aethylwasserstoff und Natronhydrat. Kalium verhält sich zu Zinkäthyl ebenso wie Natrium.

An die Aethylmetallverbindungen schliessen sich ihrem chemischen Verhalten nach Tellur-, Bor- und Siliciumäthyl an.

Telluräthyl.

Nach der Radicaltheorie: $Te(C_4H_5)$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} Te(C_4'H_5) \\ Te(C_4'H_5) \end{matrix}\right\}$ = 4 Vol. Dampf.

Rothe schwere Füssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet noch unter 100° C. und ist leicht entzündlich. Es verbrennt mit weisser Flamme. Diese Verbindung verhält sich wie ein Radical, und verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. Die Formeln dieser Verbindungen sind nachstehende:

Telluräthyl.

$Te_2(C_4H_5)_2O_2$ = Telluräthyloxyd,
$Te_2(C_4H_5)_2Cl_2$ = Telluräthylchlorür,
$Te_2(C_4H_5)_2J_2$ = Telluräthyljodür,
$Te_2(C_4H_5)_2Br_2$ = Telluräthylbromür.

Das Telluräthyloxyd ist eine Salzbase und verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Durch Auflösen des Telluräthyls in Salpetersäure erhält man das salpetersaure Telluräthyloxyd. Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kali, sonach ganz analog dem Aethylsulfür, von dem es aber in seinem chemischen Verhalten sich ebensoweit entfernt, als das Tellur in dem seinigen sich den Metallen nähert.

Bortriäthyl.

Syn. Triäthylborin.

Nach der Radicaltheorie: $Bo(C_4H_5)_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} Bo$

Farblose, bewegliche, heftig riechende, bei 95° C. siedende Flüssigkeit von 0,69 specif. Gew., an der Luft sich von selbst entzündend und mit grüner russender Flamme verbrennend; bei nur allmählichem Luftzutritt oxydirt es sich zu einer bei 125° C. siedenden Flüssigkeit, deren empirische Formel $Bo(C_4H_5)_3O_4$ ist, und die mit Wasser sogleich in Alkohol und eine Verbindung von der Formel $Bo(C_4H_5)_2O_4$ zerfällt. Mit Ammoniak verbindet sich das Bortriäthyl zu $NH_3, Bo(C_4H_5)_3$, einer öligen Flüssigkeit.

Bortriäthyl.

Man erhält das Bortriäthyl durch Behandlung von Borsäureäthyläther mit Zinkäthyl in ganz analoger Weise wie das Bortrimethyl (vergl. S. 139).

Auch ein Bordiäthyl scheint zu existiren. Das Chlorür desselben, $Bo(C_4H_5)_2Cl$, bildet sich neben Aethylwasserstoff bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Bortriäthyl. Die Verbindung $Bo(C_4H_5)_2O_4$ ist wahrscheinlich das Oxyd dieses Bordiäthyls.

Siliciumteträthyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Si(C_4H_5)_2$	$Si_2(C_4H_5)_4$

Siliciumteträthyl.

Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen.

Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Zinkäthyl in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

Auch in der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so interessant auch ihre Beziehungen sind, mit Ausnahme des sogenannten *Aether anaestheticus*, von keiner praktischen Bedeutung erscheinen, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen.

Einwirkung des Chlors auf Aether,

So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther:

$$\left.\begin{matrix} C_4(H_4Cl) \\ C_4(H_4Cl) \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4(H_3Cl_2) \\ C_4(H_3Cl_2) \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4Cl_5 \\ C_4Cl_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

Monochloräther — Dichloräther — Perchloräther

auf zusammengesetzte Aether,

Durch die Einwirkung von Chlor auf die zusammengesetzten Aether des Aethyls bilden sich ähnliche Producte. So erhält man aus dem Essigsäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} C_4(H_3Cl_2) \\ C_4(H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_4Cl_5 \\ C_4Cl_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Dichloressigäther — Perchloressigäther

Letzterer ist demnach Essigäther, in welchem nicht nur sämmtlicher Wasserstoff des Aethyls, sondern auch der des Radicals der Essigsäure: des Acetyls, durch Chlor vertreten ist.

auf Chloräthyl.

Auch das Chloräthyl giebt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_4(H_4Cl) \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_4(H_3Cl_2) \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_4(H_2Cl_3) \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_4(HCl_4) \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} C_4Cl_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

einfach- — zweifach- — dreifach- — vierfach- — fünffach-
gechlortes Chloräthyl.

Aether anaestheticus.

Das 4fach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfache ärztliche Anwendung.

Der *Aether anaestheticus* ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen. In Wasser ist er unlöslich. Er ist nicht entzündlich und reagirt völlig neutral. Sein Siedepunkt schwankt zwischen $+ 110^0$ und 180^0 C. Sein specif. Gewicht ist = 1,6.

Darstellung.

Die Darstellung dieses Präparates ist sehr umständlich. Zweckmässig wendet man dazu nachstehenden Apparat an.

In dem Kolben *A* wird aus Alkohol und rauchender Salzsäure Chloräthyl entwickelt, welches in *B* mit Wasser gewaschen, in *C* durch concentrirte Schwefelsäure und in *D* noch einmal durch Wasser geleitet wird. In *E* trifft das Chlor-

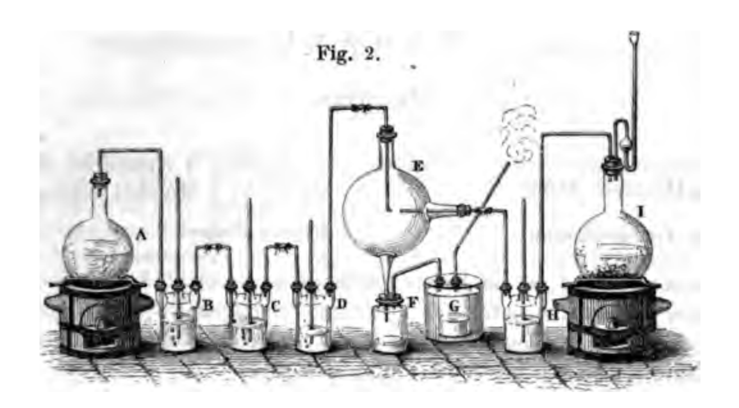


Fig. 2.

äthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäss *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss zu Anfang der Operation dem Sonnenlicht ausgesetzt sein, doch ist zu starkes Sonnenlicht schädlich. Auch kann man das Sonnenlicht entbehren, wenn die Wände des Ballons *E* mit der Flüssigkeit benetzt werden, die bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl entsteht. Die so erhaltenen Producte werden so lange der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bis sie das specif. Gew. von 1,6 erreichen und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür auszuscheiden beginnen. Man reinigt hierauf das Product durch Waschen mit Wasser, mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei das, was von 110°C. an übergeht, als *Aether anaestheticus* besonders aufgefangen wird. Dem Destillat beigemengtes Kohlensuperchlorür scheidet man durch eine nochmalige Rectification ab. (Genaue Beschreibung der Methode Suchenden ist zu empfehlen: Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff. 2. Aufl. Bd. I. S. 218, und Jassoy, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 79.)

Einwirkung des Chlors auf Alkohol

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir bei den Acetylverbindungen näher eingehen werden.

auf Aethylamin.

Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{|}{C_4}(H_3Cl_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\overset{|}{C_4}(H_3Br_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\overset{|}{C_4}(H_3J_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}N$$

Dichloräthylamin Dibromäthylamin Dijodäthylamin.

Propyl.

Syn. Trityl.

$C_6H_7 = 1$ Atom — In Verbindungen.

$\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt. — Freies Propyl.

Propyl.

Dieses Radical ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Wahrscheinlich ist dasselbe unter den flüchtigen ölartigen Producten enthalten, welche sich bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von buttersaurem Kali am positiven Pole abscheiden.

Auch von den Verbindungen des Propyls kennt man nur wenige: den Propylalkohol, einige Ester, die Propylschwefelsäure, das Propylchlorür, Propyljodür, Propylcyanür und das Propylamin.

Propylalkohol.

Syn. Tritylalkohol.

Nach der Radicaltheorie: C_6H_7O, HO

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Propylalkohol.

Der Propylalkohol stellt eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser, darin löslich, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Er siedet bei 96° C., und seine Dampfdichte wurde = 2,02 gefunden. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässrigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab.

Vorkommen und Darstellung.

Der Propylalkohol ist unter den Gährungsproducten der Weintrestern enthalten, und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen. Von den übrigen Substanzen wird er durch fractionirte Destillation getrennt. Auch durch Synthese lässt er sich darstellen. Wird nämlich eine Lösung des Propylens: C_6H_6 in Schwefelsäure mit Wasser destillirt, so geht Propylalkohol über.

Ebenso erhält man die Zusammensetzung des Propylalkohols zeigende Producte bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Aceton ($C_6H_6O_2 + 2H = C_6H_8O_2$) und auf Acrolein ($C_6H_4O_2 + 4H = C_6H_8O_2$), bei der Ueberführung des Propyljodürs in Oxalsäure-Propyläther und bei der Behandlung dieses letzteren mit Ammoniak, endlich bei der Behandlung von Propylenalkohol mit Jodwasserstoffsäure ($C_6H_8O_4 + 2HJ = C_6H_8O_2 + 2HO + 2J$). Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Flüssigkeiten mit dem eigentlichen Propylalkohol identisch oder damit nur isomer sind, was durch die nicht unerheblichen Differenzen der beobachteten Siedepunkte und aus gewissen anderen Gründen wahrscheinlich und für das Product aus Aceton bereits nachgewiesen ist.

Propyl-Schwefelsäure.

Syn. Tritylschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_7O, SO_3 . HO, SO_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{II}{S_2}O_4 \\ H.\overset{I}{C_6}H_7 \end{matrix}\right\} O_4$

Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschiesst. Auch das Barytsalz der Säure ist dargestellt, die Eigenschaften der freien reinen Säure aber sind nicht bekannt.

Propyl-schwefelsäure.

Propylchlorür.

Syn. Chlortrityl. Chlorpropyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_7, Cl	$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_6}H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Dem Chloräthyl sehr ähnliche, brennbare, bei 40° C. siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich.

Propyl-chlorür.

Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Propylen: C_6H_6, in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Erwärmen auf 100° C.

Propyljodür: C_6H_7J, bildet sich bei der Behandlung von Propylalkohol mit Jod und Phosphor, bei der Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf Glycerin und bei der Behandlung von Jodallyl mit Jodwasserstoff als eine bei 90° bis 95° C. siedende, stark lichtbrechende, dem Jodäthyl ähnlich wirkende Flüssigkeit. Man hat daraus einige Ester des Propyls dargestellt.

Propylamin.

Syn. Tritylamin.

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_6}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer, und es scheint dieses häufig für ersteres gehalten zu sein. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwickelung in grosser Menge löslich. Siedet bei 49,7° C. und verbrennt an der Luft erhitzt mit leuchtender Flamme.

Propylamin.

Bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, die krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich sind. Das salzsaure Propylaminplatinchlorid: $C_6H_{10}NCl, PtCl_2$,

bildet dunkelgoldgelbe, glänzende, in Alkohol und heissem Wasser lösliche Blättchen. Mit Jodäthyl vereinigt sich das Propylamin zu Propyltriäthyliumjodür: $C_6H_7(C_4H_5)_3NJ$.

Man erhält das Propylamin durch Behandlung des Aethylcyanürs (Propionitrils) mit Wasserstoff in *statu nascendi*: $C_6H_5N + 4H = C_6H_9N$.

Butyl.

Syn. Tetryl.

$C_8H_9 = 1$ Atom	$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt.
In Verbindungen.	Freies Butyl.

tyl.

Leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 0,694, sein Siedepunkt 119° C. (nach Anderen 108° C.). Leicht entzündlich. Man erhält das Butyl durch elektrolytische Zersetzung des valeriansauren Kalis, wobei es sich am positiven Pole abscheidet, und durch Einwirkung von Kalium auf Jodbutyl.

Das freie Butyl zeigt, wie alle isolirten Alkoholradicale sehr geringe Affinitäten, und es gelingt nicht, daraus Butylverbindungen darzustellen. Der Ausgangspunkt für die Bildung der letzteren sind andere Substanzen. Von den Butylverbindungen, die jedoch im Allgemeinen nur unvollständig studirt sind, sind besonders zu erwähnen nachstehende:

Butylalkohol.

Syn. Tetrylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_8H_9O, HO	$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

tyl-
ohol

Der Butylalkohol ist eine farblose, bewegliche, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit; er ist leichter wie Wasser (specif. Gew. = 0,8032), darin löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzen aus der wässrigen Lösung als leichtere ölige Schicht ab. Er siedet bei 109° C., ist leicht entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Durch schmelzendes Kalihydrat wird er unter Entwickelung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt:

$$C_8H_{10}O_2 + KO, HO = KO, C_8H_7O_3 + 4H.$$

Kalium führt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Kaliumbutylat über.

rkommen
l Darlung.

Der Butylalkohol ist ein Bestandtheil mancher im Handel vorkommenden Fuselöle, und bildet sich bei der Gährung der Runkelrübenmelasse. Aus dem Fuselöl, welches bei Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt, wird er gewonnen.

Die Gewinnung des Butylalkohols aus diesem Material beruht auf einer fractionirten Destillation, die nach vorhergegangenen wiederholten Rectificationen, Kochen mit Kali, und Entwässern durch Aetzkalk ausgeführt wird. Auch durch Reduction von Butylenalkohol: $C_8H_{10}O_4$, mit Jodwasserstoff bildet sich Butylalkohol:

$$C_8H_{10}O_4 + 2HJ = C_8H_{10}O_2 + 2HO + 2J,$$

oder eine damit isomere Substanz.

Die Derivate des Butylalkohols, welche in ziemlicher Zahl dargestellt sind, sind vorläufig ohne alles praktische Interesse, und gehen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen der Aethyl-, Propyl- und Amylreihe vollständig parallel. Wir zählen hier nachstehende auf:

Derivate des Butylalkohols.

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ \overset{I}{C_8}H_9\end{matrix}\right\}O_2$$
Butyläther

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ \overset{I}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_2$$
Butyläthyläther

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_2}O_2\\ (\overset{I}{C_8}H_9)_2\end{matrix}\right\}O_4$$
Kohlensäure-Butyläther

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{N}O_4\\ \overset{I}{C_8}H_9\end{matrix}\right\}O_2$$
Salpetersäure-Butyläther

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{S_2}O_4\\ H.\overset{I}{C_8}H_9\end{matrix}\right\}O_4$$
Butylschwefelsäure

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ Cl\end{matrix}\right\}$$
Butylchlorür

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ Br\end{matrix}\right\}$$
Butylbromür

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ J\end{matrix}\right\}$$
Butyljodür

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ H\end{matrix}\right\}S_2$$
Butylmercaptan

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$
Butylamin

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_8}H_9\\ H\end{matrix}\right\}$$
Butylhydrür

Butylchlorür, Butylbromür und Butyljodür sind ätherartige flüchtige Flüssigkeiten, das Butylamin eine stark ammoniakalisch, zugleich aber aromatisch riechende Flüssigkeit, zwischen 60° und 70° C. siedend, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Findet sich unter den Destillationsproducten der Knochen, und wurde früher unter dem Namen Petinin beschrieben. Die Bildungsweisen des Butylamins sind denen der anderen Aminbasen analog.

Butylhydrür ist ein Bestandtheil des amerikanischen Erdöls.

Amyl.

$C_{10}H_{11} = 1$ Atom in Verbindungen.

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{10}}H_{11}\\ \overset{I}{C_{10}}H_{11}\end{matrix}\right\}$$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt.

Freies Amyl.

Amyl.

Das Amyl ist eine farblose klare Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei 155° C. siedet und bei — 30° C. sich verdickt. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Sein specif. Gew. ist 0,770.

Man erhält das Amyl durch Erhitzen von Jodamyl mit Zinkamalgam, ferner bei der Zersetzung des capronsauren Kalis durch den galvanischen Strom.

emischte myl-dicale.

Durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodamyl erhält man das gemischte Radical

$$\text{Aethyl-Amyl} \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\}$$

als eine bei 88° C. siedende Flüssigkeit von 0,7069 specif. Gew. Die Zersetzung, welche für die Typentheorie wichtig ist, wird typisch folgendermaassen ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\}$$

In ähnlicher Weise erhält man das

$$\text{Butylamyl} \left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\} \text{ und das Aethylbutyl } \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_8 H_9 \end{matrix}\right\}$$

Amylalkohol.

Syn. Amyloxydhydrat. Fuselöl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10} H_{11} O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

myl-kohol.

Der Amylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Er ist wenig löslich in Wasser, ertheilt selbem aber den Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Er hat ein specif. Gew. von 0,818, siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt der Amylalkohol verschwindende durchscheinende, den Fettflecken ähnliche Flecken. Bis auf — 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Der Amylalkohol ist **giftig**. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen.

iftige Virkungen esselben.

Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H in **Valeraldehyd**, dann in **Valeriansäure**, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch activen Sauerstoff (Ozon), durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat. Der Amylalkohol lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die Dampfdichte des Amylalkohols wurde = 3,147 gefunden, woraus sich sein Aequivalentvolumen = 4 Volumina berechnet.

orkommen und ildung.

Vorkommen und Bildung. Der Amylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten **Fuselöls**, welches bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie

er gewonnen wird, immer auch etwas davon, und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird, wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt, und die schweren Nachwirkungen desselben durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol veranlasst sind.

Der Amylalkohol wird durch Gährung gebildet.

Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct, und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen, ist noch nicht aufgeklärt. Möglicher Weise könnte er aus dem Traubenzucker nach folgender Formelgleichung entstehen:

$$5\,(C_{12}H_{12}O_{12}) = 4\,(C_{10}H_{12}O_2) + 12\,(HO) + 20\,CO_2$$

Traubenzucker Amylalkohol Wasser Kohlensäure.

Man erhält ferner Amylalkohol neben Valeriansäure bei der Destillation von Valeraldehyd mit Aetzkalk:

$$2\,(C_{10}H_{10}O_2) + 2\,HO = C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{10}O_4.$$

Darstellung.

Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist und Säuren befreit, und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100° C. gehen Verunreinigungen: Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132° C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

Amylenhydrat.

Man hat auf synthetischem Wege auf mehrfache Weise Flüssigkeiten dargestellt, welche die Zusammensetzung des Amylalkohols besitzen, allein dieselben sind mit letzterem keineswegs identisch, sondern nur isomer, wie sich aus ihren verschiedenen (durchschnittlich niedrigeren) Siedepunkten, sowie ihrer grösseren Unbeständigkeit ergiebt. Man hat derartige Substanzen erhalten:

1. Durch Behandlung des Amylens: $C_{10}H_{10}$, mit Jodwasserstoffsäure, wobei ein dem Amyljodür isomerer Körper entsteht:

$$C_{10}H_{10} + HJ = C_{10}H_{11}J,$$

und durch Behandlung dieses Productes mit Silberoxyd und Wasser, wobei sich Jodsilber und eine dem Amylalkohol isomere Verbindung bildet (Amylenhydrat):

$$C_{10}H_{11}J + AgO + 2\,HO = AgJ + HO + C_{10}H_{12}O_2.$$

2. Durch Behandlung des Amylens mit Schwefelsäure und nachherige Destillation:

$$C_{10}H_{10} + 2\,HO = C_{10}H_{12}O_2.$$

3. Durch Einwirkung von Chlor auf einen im amerikanischen Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$, wobei derselbe in die Verbindung $C_{10}H_{11}Cl$ übergeht:

$$C_{10}H_{12} + 2\,Cl = HCl + C_{10}H_{11}Cl,$$

und Behandlung dieser Substanz mit Kalihydrat:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{10}H_{11}}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Diese Umsetzungen sind aber von grossem theoretischen Interesse, da sie Beispiele eines ganz allgemeinen Verfahrens sind, von gewissen Kohlenwasserstoffen zu anderen, von zweiatomigen Radicalen zu einatomigen überzugehen und umgekehrt.

Amyläther.

Syn. Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}, O$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Amyläther.

Der Amyläther ist eine farblose bei 176° C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gew. und ätherischem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser wieder farblos abgeschieden.

Man erhält den Amyläther beim Erhitzen des Amylalkohols mit Schwefelsäure, bei der trockenen Destillation der amylschwefelsauren Salze, und bei der Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumamylat.

Gemischte Aether des Amyls.

Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten

$$\text{Amyl-Methyläther} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$$

und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumamylat den

$$\text{Amyl-Aethyläther} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$$

Diese Zersetzung versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ K \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\}$$

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Amyls.

Salpetersäure-Amyläther.

Syn. Salpetersaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}O, NO_5$	$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Salpetersäure-Amyläther.

Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süss und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein specif. Gew. von 0,994. Ist brennbar.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure, Harnstoff und Amylalkohol.

Salpetrigsäure-Amyläther.

Syn. Salpetrigsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}O, NO_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{N}O_2 \\ \overset{\prime}{C_{10}}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Gelbliches, bei 96° C. siedendes Liquidum von 0,877 specif. Gew. Bei jedesmaligem Erhitzen dunkler werdend. Sein Dampf eingeathmet, bewirkt heftige Kopfschmerzen.

Salpetrigsäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure mit Amylalkohol und beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amylalkohol.

Borsäure-Amyläther.

Syn. Borsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{10}H_{11}O)_3, BO_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{B} \\ (\overset{\prime}{C_{10}}H_{11})_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,87 specif. Gew. Riecht ähnlich dem Amylalkohol, siedet bei etwa 275° C., und brennt mit weisser, grüngesäumter Flamme.

Borsäure-Amyläther.

Man erhält diesen Aether bei der Einwirkung von Chlorbor auf Amylalkohol.

Kieselsäure-Amyläther.

Syn. Kieselsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{10}H_{11}O)_2, SiO_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{Si} \\ (\overset{\prime}{C_{10}}H_{11})_4 \end{matrix}\right\} O_8$

Farblose, fuselartig riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, und dadurch allmählich zersetzt. Siedet bei 123 bis 125° C., und brennt beim Erhitzen an der Luft mit weisser Flamme unter Ausscheidung von Kieselerde. Sein specif. Gew. ist 0,868. In Alkohol, Aether und Amylalkohol löst er sich in allen Verhältnissen.

Kieselsäure-Amyläther.

Der Kieselsäure-Amyläther bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Amylalkohol.

Kohlensäure-Amyläther.

Syn. Kohlensaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}O, CO_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}O_2 \\ (\overset{\prime}{C_{10}}H_{11})_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,9144 specif. Gew. und etwa 224° C. Siedepunkt.

Kohlensäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylalkohol, wobei zuerst Chlorkohlensäure-Amyläther entsteht, der sich bei Gegenwart von Wasser in Kohlensäure-Amyläther umsetzt.

Amyl-Schwefelsäure.

Syn. Amyloxyd-Schwefelsäure. Saures schwefelsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}O, SO_3 . HO, SO_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{S_2O_4} \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$

Amyl-Schwefelsäure.

Farbloser, stark saurer, zuweilen Krystalle absetzender Syrup, beim Kochen in Amylalkohol und Schwefelsäure zerfallend. Löst Eisen und Zink, und zerlegt die kohlensauren Salze. Ihre Salze sind krystallisirbar und in Wasser löslich.

Darstellung.

Die Amyl-Schwefelsäure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Bräunung eintritt. Man neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt den schwefelsauren Kalk ab, und verdampft die amylschwefelsauren Kalk enthaltende Lösung zur Krystallisation. Durch Zerlegung des in Alkohol gelösten Kalksalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die amylschwefelsauren Salze sind übrigens wenig beständig. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, und schon beim Stehen an der Luft zerfallen sie in Amylalkohol und schwefelsaure Salze. Das Kalksalz liefert bei der trockenen Destillation: Amylen: $C_{10}H_{10}$ (s. d.), nebst Amyloxyd und anderen Producten.

Amyl-Dithionsäure.

Syn. Amylschweflige Säure. Amylunterschwefelsäure.

Amyl-Dithionsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$HO, C_{10}H_{11}O . 2SO_2$ oder $HO, C_{10}H_{11} . S_2O_5$	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{S_2O_2} \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$ oder $\begin{matrix} C_{10}H_{11}\} \\ \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{S_2O_4} \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$

Letztere Formel ist von dem gemischten Typus

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \Big\} O_2$$

abgeleitet, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl $\overset{\shortparallel}{S_2O_4}$ zusammengehalten wird.

Diese Säure verhält sich der Aethyldithionsäure sehr ähnlich. Man erhält sie bei der Behandlung von Schwefelcyanamyl oder Amylmercaptan mit Salpetersäure. Sättigt man die eingedampfte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, so erhält man amyldithionsaures Bleioxyd, aus dem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure in Körnern krystallisirt gewonnen wird. Die Salze der Amyldithionsäure sind leicht löslich und krystallisirbar.

Amylphosphorsäure.

Syn. Amyloxyd-Phosphorsäure. Saures phosphorsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$2HO, C_{10}H_{11}O, PO_5$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{P}O_2 \\ H_2 . \overset{\prime}{C_{10}H_{11}} \end{matrix}\right\} O_6$

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol und syrupdicker Phosphorsäure. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Wechselzersetzung aus dem amylphosphorsauren Kali erhält. Das Kalisalz gewinnt man durch Sättigung des sauren Gemisches von Phosphorsäure und Amylalkohol mit kohlensaurem Kali, Verdunsten bis nahe zur Trockne, und wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das amylphosphorsaure Kali löst, kohlensaures und phosphorsaures Kali aber ungelöst lässt.

Amylphosphorsäure.

Die Salze der Amylphosphorsäure sind im Allgemeinen schwerer löslich, als die der Amylschwefelsäure.

Auch eine amylphosphorige und diamylphosphorige Säure sind dargestellt.

Die zusammengesetzten Aether des Amyls mit organischen Säuren, auf die wir bei den betreffenden Säuren näher eingehen, sind zum Theil durch äusserst lieblichen früchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt, und es ist von Interesse, dass man aus einer so übelriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche erzeugen kann.

Die Ester des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil sehr wohlriechend und in der Parfümerie angewandt.

Haloïdäther des Amyls.

Amylchlorür.

Syn. Chloramyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$C_{10}H_{11}, Cl$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{10}H_{11}} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Das Amylchlorür ist eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 102° C. siedet.

Amylchlorür.

Man erhält es durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorchlorid auf Amylalkohol.

Amyljodür.

Syn. Jodamyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}, J$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{10}H_{11}} \\ J \end{matrix}\right\}$

Farblose, aber am Lichte sich färbende, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gew. und 147° C. Siedepunkt.

Amyljodür.

Das Amyljodür wird in ähnlicher Weise wie Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Amylalkohol dargestellt.

Eine durch Behandlung von Amylen mit Jodwasserstoff gewonnene Verbindung scheint dem Jodamyl nur isomer zu sein.

Amylbromür.

Syn. Bromamyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}, Br$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Br \end{matrix}\right\}$

Amylbromür.

Ist sehr ähnlich dem Jodür, und wird auf analoge Weise wie dieses, oder auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol dargestellt.

Schwefelverbindungen des Amyls.

Amylsulfür.

Syn. Schwefelamyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}, S$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$

Amylsulfür.

Das Amylsulfür wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer weingeistigen Auflösung von einfach Schwefelkalium als eine ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser ist und bei 216° C. siedet. Auch ein zweifach Schwefelamyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} S_2, S_2$ ist dargestellt. Man erhält es durch Destillation concentrirter Lösungen von zweifach Schwefel-Kalium und amylschwefelsaurem Kali. Verhält sich dem einfach Schwefelamyl sehr ähnlich.

Amylmercaptan.

Syn. Amylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}S, HS$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} S_2$

Amylmercaptan.

Farblose ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gew. und 120° C. Siedepunkt. Mit Metallsalzen, namentlich Quecksilberoxyd setzt es sich nach Analogie aller übrigen Mercaptane in Mercaptide um.

Das Quecksilbermercaptid $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Hg \end{matrix}\right\} S_2$ bildet sich durch directe Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Mercaptan und stellt kleine perlmutterglänzende Blättchen dar. Das Amylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von amylschwefelsaurem Kali auf Kaliumsulfhydrat, auch durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung der letzteren Verbindung durch Amylchlorür wird es erhalten.

Amyl und Wasserstoff.

Amylhydrür.

Syn. Amylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{11}, H$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$

Amylwasserstoff.

Der Amylwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,628 specif. Gew. dar, die bei 30° C. siedet, und bei — 24° C. erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und brennt angezündet mit weisser leuchtender Flamme. Löst Fette auf und wird weder von Brom noch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure angegriffen.

Der Amylwasserstoff wird beim Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser erhalten:

$$C_{10}H_{11}, J + 2\,Zn + HO = C_{10}H_{11}, H + ZnO + ZnJ.$$

Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein und bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

Er ist nachgewiesen als Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Boghead-Naphta (Destillationsproducte der Bogheadkohle) und des amerikanischen Erdöls (Petroleum).

Ammoniakbasen des Amyls.

Bisher dargestellte Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{2}H_{3} \\ C_{4}H_{5} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{4}H_{5} \\ C_{4}H_{5} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}N$$

Amylamin — Diamylamin — Triamylamin — Methyläthylamylamin — Diäthylamylamin

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{2}H_{3} \\ C_{4}H_{5} \\ C_{4}H_{5} \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{4}H_{5} \\ C_{4}H_{5} \\ C_{4}H_{5} \end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Tetramyliumoxydhydrat — Methyldiäthylamyliumoxydhydrat — Triäthylamyliumoxydhydrat

Der Charakter aller dieser Verbindungen ist der der betreffenden Ammoniak- und Ammoniumbasen der bis nun schon abgehandelten Alkoholradicale; wir könnten daher, wollten wir alle diese Verbindungen einzeln abhandeln, nur Bekanntes wiederholen; da überdies dieselben vorläufig kein praktisches Interesse beanspruchen können, so begnügen wir uns damit, das Amylamin allein etwas näher zu betrachten.

Amylamin.

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{array}\right\} N$$

Amylamin.

Das Amylamin ist eine leichte farblose Flüssigkeit, welche zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riecht, bei 95° C. siedet, und angezündet mit leuchtender Flamme verbrennt. Mit Wasser mischt es sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze dem Aethylamin analog verhält. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an, und verwandelt sich in kohlensaures Amylamin.

Die Salze des Amylamins sind krystallisirbar, und meist leicht löslich. Das chlorwasserstoffsaure Amylamin bildet weisse fettig anzufühlende Schuppen, löslich in Wasser und in Alkohol. Das Amylamin-Platinchlorid: $C_{10}H_{13}N \cdot HCl, PtCl_2$, stellt in warmem Wasser lösliche goldgelbe Blätter dar.

Bildungsweisen des Amylamins.

Das Amylamin entsteht bei der Zersetzung des Cyansäure-Amyläthers mit Kali, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodamyl, bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanbutyl (Valeronitril): $C_{10}H_9N + 4H = C_{10}H_{13}N$, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak, ferner bei der trockenen Destillation der Knochen, des in Kali aufgelösten Horns, des Leucins, und ist, wie es scheint, auch im Guano enthalten.

Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen.

Phosphorbasen des Amyls.

Bisher sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen gekannt. So weit man sie kennt, sind sie in allen Beziehungen analog den correspondirenden Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe. Es wird genügen, hier nur ihre Formeln zu geben.

Von den Phosphorbasen sind dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} P \\ \left.\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ J \end{array}\right\} \end{array}\right. \qquad \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} P \\ \left.\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ Cl \end{array}\right\} \end{array}\right. , PtCl_2 \qquad \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{array}\right\} P \\ \left.\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ J \end{array}\right\} \end{array}\right. \qquad \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{array}\right\} P \\ \left.\begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ Cl \end{array}\right\} \end{array}\right. , PtCl_2$$

Phosphamyltrimethyliumjodür — Phosphamyltrimethylium-Platinchlorid — Phosphamyltriäthyliumjodür — Phosphamyltriäthylium Platinchlorid.

Von den Verbindungen mit Metallen:

Metallverbindungen des Amyls.

Triamylstibin	$Sb(C_{10}H_{11})_3$
Triamylstibinbromür	$Sb(C_{10}H_{11})_3, Br_2$
Triamylstibinchlorür	$Sb(C_{10}H_{11})_3, Cl_2$
Triamylstibinjodür	$Sb(C_{10}H_{11})_3, J_2$
Triamylstibinoxyd	$Sb(C_{10}H_{11})_3, O_2$
Triamylstibinsulfür	$Sb(C_{10}H_{11})_3, S_2$
Antimondiamyl	$Sb(C_{10}H_{11})_2$
Antimondiamylchorür . . .	$Sb(C_{10}H_{11})_2, Cl$
Hydrargyramyl	$Hg_2(C_{10}H_{11})$
Hydrargyramylchlorür . . .	$Hg_2(C_{10}H_{11})Cl$

etc. etc.

Ferner:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ J \end{matrix}\right\}$$

Arsendimethyldiamyliumjodür

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} As \quad \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Arsendimethyldiamyliumoxydhydrat.

Das Zinkamyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} Zn_2$

ist den entsprechenden Zinkverbindungen der Methyl- und Aethylreihe in Eigenschaften und Bildungsweise analog.

Caproyl.

Syn. Hexyl. Capronyl.

$C_{12}H_{13} = 1$ Atom. In Verbindungen

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt. Freies Caproyl.

Oelartige, farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Caproyl erhält man bei der elektrolytischen Zersetzung des önanthylsauren Kalis. Caproyl.

Bei der Elektrolyse einer Mischung von valeriansaurem und önanthylsaurem Kali erhält man das

Butyl-Caproyl $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$

und in ähnlicher Weise aus essigsaurem und önanthylsaurem Kali das

Methyl-Caproyl $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Caproylverbindungen ist das Caproyl- oder Hexylhydrür, und das Caproyl- oder Hexyljodür.

Caproylhydrür.

Syn. Caproylwasserstoff, Hexylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie: $C_{12}H_{13}, H$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\}$

Farbloses, bewegliches, ätherartig riechendes, bei 68° C. siedendes Liquidum von 0,669 specif. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, löst Fette auf, brennt mit leuchtender Flamme und wird von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen. Caproylhydrür.

Der Caproylwasserstoff ist ein Bestandtheil des amerikanischen Erdöls (Petroleums), des leichten Steinkohlentheers und ist auch eines der Producte der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol.

Durch Einwirkung von Chlor auf Caproylwasserstoff bildet sich als primäres Product Chlorcaproyl, durch Einwirkung von Jod Jodcaproyl. Von diesen Verbindungen kann man durch einfache Reactionen zu allen complexer zusammengesetzten Verbindungen des Caproyls aufsteigen.

Caproylalkohol.

Sny. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_{13}O, HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

proyl-kohol. So wie er bisher dargestellt ist, stellt er eine ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, von aromatischem Geruch, und einem specif. Gew. von 0,833. Er ist unlöslich in Wasser und siedet zwischen 148 bis 151° C. Kali verwandelt ihn in höherer Temperatur in capronsaures Kali.

rkommen d Darllung. Dieser Alkohol soll in jenem Theil des rohen durch Gährung der Weintrestern entstehenden Fuselöls enthalten sein, welcher zurückbleibt, nachdem der Amylalkohol überdestillirt ist. Man erhält ihn aber auch, indem man Jodcaproyl mit essigsaurem Silber behandelt, wobei Essigsäure-Caproyläther und Jodsilber entstehen, und Zerlegung des Essigsäure-Caproyläthers durch Kalihydrat, welches sich damit in Caproylalkohol und essigsaures Kali umsetzt:

I.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2$$

Jodcaproyl — Essigsaures Silber — Jodsilber — Essigsaures Caproyl

II.

$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigsaures Caproyl — Kalihydrat — Caproylalkohol — Essigsaures Kali

Auch durch Behandlung von Hexylenbromür mit Silberoxyd und Wasser erhält man, wie es scheint, Caproylalkohol.

Die verschiedenen Derivate des Caproylalkohols sind noch nicht sehr genau studirt. Die bis nun dargestellten hier zu erwähnenden sind nachstehende.

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.\overset{\prime}{C_{12}}H_{13}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H_3}O_2\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2$
Caproylchlorür	Caproyljodür	Caproylschwefelsäure	Essigsäure-Caproyläther.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Caproyldithionsäure

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\} S_2$$

Caproylsulfür

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} S_2$$

Caproylmercaptan

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Caproylamin

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Dicaproylamin

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\} N$$

Tricaproylamin

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \\ J \end{matrix}\right\}$$

Tricaproyläthyliumjodür.

Caproyljodür. Das Caproyljodür erhält man durch Einwirkung von Jod auf Caproylwasserstoff, aber auch bei der Destillation von Mannit mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure. Es ist ein farbloses, ähnlich wie Jodamyl riechendes Liquidum von 1,439 specif. Gew. und einem Siedepunkt, über welchen die Angaben zwischen 165° bis 175° C. schwanken.

Caproylamin. Das Caproylamin, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlórcaproyl dargestellt, ist eine farblose, aromatisch-ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von kaustischem Geschmack, welche zwischen 124° und 128° C. siedet. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich: Die Salze dieser Base krystallisiren leicht.

Dicaproylamin. Dicaproylamin bildet sich gleichzeitig mit Caproylamin bei der Behandlung von Chlorcaproyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren. Es geht bei der Destillation nach dem Caproylamin über, wenn der Siedepunkt auf 190° C. gestiegen ist. Es riecht weniger ammoniakalisch und ist schwerer löslich in Wasser.

Tricaproylamin. Tricaproylamin ist eine Base, welche durch Destillation des sauren schwefligsauren Oenanthol-Ammoniaks mit Kalk erhalten wurde. Auch durch Erhitzen der letzteren Verbindung für sich in zugeschmolzenen Röhren erhält man Tricaproylamin. Blassgelbe, bei auffallendem Lichte grün schillernde Flüssigkeit. Riecht ammoniakalisch, reagirt alkalisch, schmeckt laugenhaft und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Siedepunkt liegt ungefähr bei 260° C. Seine Salze sind zerfliesslich.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Tricaproylamin bildet sich:

Tricaproyläthyliumjodür als kirschrothe syrupdicke Masse von stechendem Geruch.

Heptyl.

Syn. Oenanthyl.

$C_{14}H_{15} = 1$ Atom $\quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_{15} \\ C_{14}H_{15} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt.

In Verbindungen.

Heptyl. Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt. Der Ausgangspunkt für die Darstellung seiner Verbindungen ist sein Hydrür: der Heptylwasserstoff, und sein Alkohol.

Heptylalkohol.

Syn. Oenanthylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{15}O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Heptyl-alkohol.

Farblose, ölige, unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, leichter wie Wasser, siedet bei 165 bis 168° C. Giebt beim Schmelzen mit Kali önanthylsaures Kali, bei der Destillation mit Chlorzink Heptylen (Oenanthylen).

Der Heptylalkohol wurde als Bestandtheil des Weintrestern-Fuselöls neben Caproylalkohol und anderen Alkoholen nachgewiesen; man erhält ihn ausserdem bei der Behandlung von Oenanthaldehyd (Oenanthol) mit Wasserstoff in *statu nascendi*, und aus dem Heptylwasserstoff, einem im leichten Steinkohlentheer und im amerikanischen Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, durch jene Reactionen, durch welche wir von den Hydrüren zu zusammengesetzten Aethern und Alkoholen aufsteigen (vergl. unter Caproylalkohol u. S. 183).

Heptylhydrür.

Syn. Heptylwasserstoff. Oenanthylhydrür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{15}, H$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}$

Heptyl-wasserstoff.

Dünne, bewegliche, aromatisch riechende, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit von 0,71 specif. Gew. und bei 94° bis 98° C. siedend. In allen Beziehungen dem Hexylwasserstoff analog.

Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls, der Oele der Boghead-Kohle und des amerikanischen Erdöls und findet sich namentlich in letzterem in erheblicher Menge. Auch bei der Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink wird er gebildet.

Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Jod geht der Heptylwasserstoff in

Heptyl-chlorür und Heptyl-jodür.

$$\text{Heptylchlorür } \left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ und Heptyljodür } \left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\J\end{matrix}\right\}$$

über. Das Heptylchlorür ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende, bei 150° C. siedende Flüssigkeit, welche angezündet mit grüngesäumter Flamme brennt. Specif. Gew. 0,89.

Das Heptyljodür, durch Behandlung von Heptylalkohol mit Jod und Phosphor dargestellt, ist eine gegen 190° C. siedende, farblose, an der Luft sich bald bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Durch die Einwirkung von essigsaurem Kali auf Heptylchlorür bildet sich

Essigsäure-Heptyläther.

$$\text{Essigsäure-Heptyläther } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}O_2$$

als eine angenehm nach Birnen riechende, farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 179° C. siedet.

Weitere Derivate des Heptylalkohols.

Ausserdem sind von Heptylverbindungen noch dargestellt:

Heptylschwefelsaure Salze $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{S_2} O_4 \\ M.\overset{\prime}{C_{14}} H_{15} \end{matrix}\right\} O_4$

und Heptylamin $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{14}} H_{15} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

als eine ölige, alkalisch reagirende und ammoniakalisch und zugleich aromatisch riechende Flüssigkeit, die ziemlich leicht in Wasser löslich ist, und bei 145° C. siedet. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Schuppen.

Capryl.

Syn. Octyl.

$C_{16} H_{17} = 1$ Atom	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{16}} H_{17} \\ \overset{\prime}{C_{16}} H_{17} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt
In Verbindungen	Freies Capryl.

Capryl.

Von diesem Radical ist nur bekannt, dass es bei der Einwirkung von Natrium auf Caprylchlorür erhalten werden kann. Von seinen Verbindungen sind mehrere studirt.

Caprylalkohol.

Syn. Capryloxydhydrat. Octylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16} H_{17} O, HO$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{16}} H_{17} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Caprylalkohol.

Oelige, klare Flüssigkeit von angenehmen aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 178° C. siedend, und mit heller leuchtender Flamme brennend. Sein specif. Gewicht wurde = 0,823 gefunden. Löst ähnlich dem Aethylalkohol Jod, Schwefel, Fette, Harze und viele andere Stoffe áuf, verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer schön krystallisirten Verbindung, und giebt mit Kalium und Natrium Caprylate.

Der Caprylalkohol entsteht durch Destillation der Ricinölsäure mit Kalihydrat. Es wird dabei ausserdem Sebacylsäure und Wasserstoffgas erzeugt:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{36} H_{34} O_6} + 4 HO = \underset{\text{Caprylalkohol}}{C_{16} H_{18} O_2} + \underset{\text{Sebacylsäure}}{C_{20} H_{18} O_8} + 2 H$$

Von den Derivaten dieses Alkohols sind folgende dargestellt:

Capryl-Methyläther.

Nach der Radicaltheorie: $C_2H_3O, C_{16}H_{17}O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$

Capryl-Methyläther.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch, bei 161° C. siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Specif. Gewicht = 0,88.

Bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumcaprylat:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}$$

Natriumcaprylat Jodmethyl Caprylmethyläther Jodnatrium

Capryl-Aethyläther.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_{17}O, C_4H_5O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Capryl-Aethyläther.

Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung erhalten, und besitzt auch ähnliche Eigenschaften.. Leicht flüssiges Liquidum vom Geruche aller flüchtigen Caprylverbindungen, brennbar, von 0,791 specif. Gewicht und 177° C. Siedepunkt.

Capryl-Amyläther.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_{17}O, C_{10}H_{11}O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Capryl-Amyläther.

In Darstellung und Eigenschaften analog den vorigen.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Capryls.

Von den zusammengesetzten Aetherarten und Aethersäuren des Capryls sind dargestellt:

Essigsäure-Capryläther $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_2$

Salpetersäure-Capryläther $\left.\begin{matrix}NO_4\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_2$

Caprylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\,.\,C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_4$

Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Ferner:

Haloidäther des Capryls.

Caprylchlorür $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}$ nach Orangen riechende, mit Wasser nicht mischbare und auch in Alkohol nur wenig lösliche Flüssigkeit, bei 172° C. siedend, und mit russender grüngesäumter Flamme brennend. Wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Caprylalkohol dargestellt.

Man erhält es übrigens auch bei der Einwirkung von Chlor auf Caprylwasserstoff.

Caprylbromür $\left.\begin{matrix}C_{16}'H_{17}\\Br\end{matrix}\right\}$ in Wasser unlösliche schwere Flüssigkeit, auf analoge Weise wie die Bromverbindungen der Methyl- und Aethylreihe dargestellt.

Capryljodür $\left.\begin{matrix}C_{16}'H_{17}\\J\end{matrix}\right\}$ noch wenig studirt. In ähnlicher Weise wie das Bromür erhalten.

Caprylhydrür.

Syn. Caprylwasserstoff. Octylhydrür.

Nach der Radicaltheorie.	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_{17}, H$	$\left.\begin{matrix}C_{16}'H_{17}\\H\end{matrix}\right\}$

Farblose, leicht bewegliche, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0,72 specif. Gew., bei 118° bis 120° C. siedend, löslich in Alkohol und Aether, angezündet mit leuchtender russender Flamme brennend.

Caprylhydrür.

Ist im leichten Steinkohlentheeröl, der Bogheadnaphta und im amerikanischen Petroleum enthalten, und bildet sich bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol.

Caprylsulfür.

Syn. Schwefelcapryl.

Nach der Radicaltheorie:		Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_{17}, S$	oder	$\left.\begin{matrix}C_{16}'H_{17}\\C_{16}'H_{17}\end{matrix}\right\}S_2$

Oelige Flüssigkeit, sich beim Erwärmen eines Gemisches von Jodcapryl und einfach Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung bildend.

Caprylsulfür.

Caprylamin.

$$\left.\begin{matrix}C_{16}'H_{17}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Klares, farbloses, öliges Liquidum von ammoniakalischem Geruch, und an den der Champignons erinnernd. Leichter wie Wasser, bei 172° bis 175° C. siedend und stark alkalisch reagirend. Das specif. Gewicht wurde = 0,786 gefunden.

Caprylamin.

Von den Salzen des Caprylamins sind das schwefelsaure und salpetersaure Salz leicht löslich und krystallisirbar, das salzsaure Salz zerfliesslich. Das **Platindoppelsalz**, $C_{16}H_{19}N, HCl.PtCl_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben, glänzenden Lamellen, ähnlich dem Jodblei.

Das Caprylamin bildet sich bei der Einwirkung von Jodcapryl auf eine alkoholische Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren. Die dabei erzeugte jodwasserstoffsaure Verbindung destillirt man, um die reine Base zu erhalten, mit Kali.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Caprylamin entsteht daraus die jodwasserstoffsaure Verbindung des

Aethyl-Caprylamin $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{16} H_{17} \\ H \end{matrix}\right\} N$

Pelargyl.

Syn. Nonyl.

$C_{18}H_{19} = 1$ Atom

In Verbindungen.

$\left.\begin{matrix} C_{18} H_{19} \\ C_{18} H_{19} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt

Pelargyl.

Von diesem Radical kennt man bisher keine weiteren Verbindungen wie das Hydrür und das Platindoppelsalz der Aminbase.

Pelargylhydrür.

Syn. Nonylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_{19}, H$	$\left.\begin{matrix} C_{18} H_{19} \\ H \end{matrix}\right\}$

Pelargylhydrür.

Ist eine citronenartig riechende, bei 136° bis 138° C. siedende Flüssigkeit von 0,74 specif. Gew., angezündet mit leuchtender, russender Flamme brennend.

Ist ein Bestandtheil des leichten Steinkohlentheeröls und des amerikanischen Erdöls und bildet sich als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol.

Hydrüre der höheren Glieder der Reihe im amerikanischen Erdöl.

Im amerikanischen Petroleum sind endlich noch die Hydrüre der Alkoholradicale: $C_{20}H_{21}$ und $C_{22}H_{23}$, $C_{24}H_{25}$, $C_{26}H_{27}$, $C_{28}H_{29}$ und $C_{30}H_{31}$ enthalten.

Rutylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_{20} H_{21} \\ H \end{matrix}\right\}$ ist eine citronenartig riechende, bei 160 bis 162° C. siedende Flüssigkeit von 0,75 specif. Gew.

Der unbenannte Kohlenwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_{22} H_{23} \\ H \end{matrix}\right\}$ siedet bei 180° C. bis 184° C. und riecht minder angenehm. Specif. Gew. 0,765.

Laurylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_{24} H_{25} \\ H \end{matrix}\right\}$. Farblose klare Flüssigkeit, siedet zwischen 196 und 200° C. Specif. Gew. 0,77.

Cocylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_{26} H_{27} \\ H \end{matrix}\right\}$ ölige Flüssigkeit, bei 216° bis 218° C. siedend. Specif. Gew. 0,79.

Myrylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_{28}'H_{29}\\H\end{matrix}\right\}$. Farblose Flüssigkeit, siedet bei 240° C.

Unbenannt $\left.\begin{matrix}C_{30}'H_{31}\\H\end{matrix}\right\}$. Ebenso. Siedet bei 255 bis 260° C.

Ans diesen Hydrüren sind auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff die Chlorüre bereits dargestellt.

Wie aus dem Vorstehenden sich ergiebt, ist im leichten Steinkohlentheer, im amerikanischen Erdöl und wahrscheinlich auch in der Boghead-Naphta die ganze Reihe der Hydrüre der Alkoholradicale vom Amyl $C_{10}H_{11}$ bis zum Radicale $C_{30}H_{31}$ enthalten.

Es gelingt aber nicht, diese öligen Flüssigkeiten einfach durch fractionirte Destillation von einander zu trennen.

Trennung dieser Hydrüre.

Um sie aus dem leichten Steinkohlentheeröl darzustellen, behandelt man das Oel zuerst mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit concentrirter Salpetersäure, wäscht es mit Wasser, rectificirt über Natrium und unterwirft dann der fractionirten Destillation.

Darstellung aus dem amerikanischen Erdöl.

Aus dem amerikanischen Erdöl gewinnt man die Hydrüre, indem man selbes mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so lange noch etwas davon angegriffen wird, dann das nicht angegriffene Oel wäscht, über Kalihydrat trocknet, und über Natrium rectificirt. Durch fractionirte Destillation werden dann die einzelnen Glieder der Reihe getrennt. Zu derartigem Fractioniren dient zweckmässig der Apparat Fig. 3.

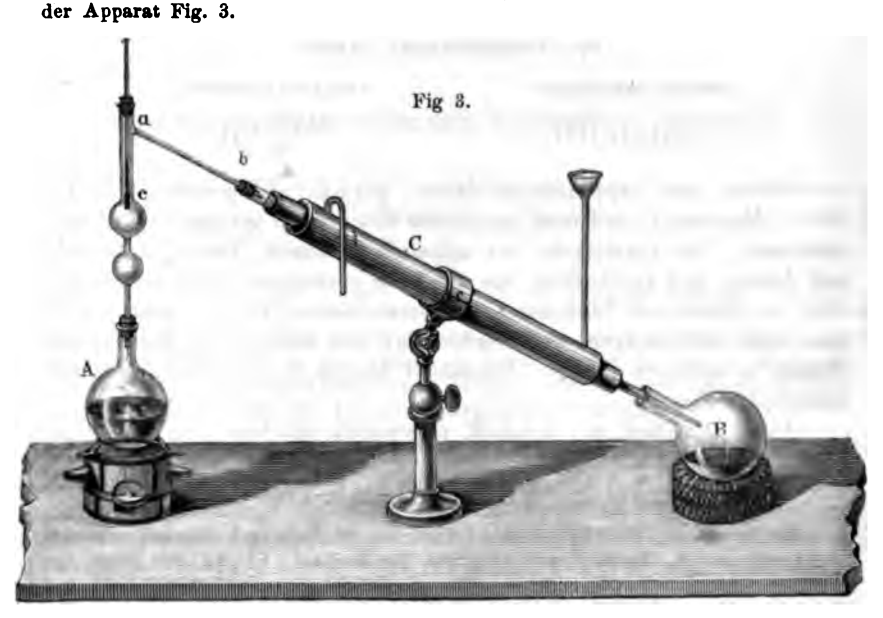


Fig 3.

Auf dem Kolben *A*, welcher die zu destillirende Flüssigkeit enthält, befindet sich ein verticales Glasrohr mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt, welches an zwei Stellen zu Kugeln aufgeblasen ist. Der obere Theil desselben ist weiter, um einen Kork mit Thermometer aufzunehmen, welches bis *c* reicht. Bei *a* ist eine Glasröhre *ab* angeblasen, die an den Liebig'schen Kühler *C* angepasst ist. Er

hitzt man die Flüssigkeit im Kolben, so destilliren zunächst nur die flüchtigsten Antheile über, während die weniger flüchtigen sich in der Kugelröhre bereits verdichten und wieder zurückfliessen. Geht bei einer bestimmten Temperatur nichts mehr über, so wechselt man die Vorlage u. s. w.

Cetyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{33} = 1$ Atom	$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt.
In Verbindungen.	Freies Cetyl.

Cetyl.

Dieses Radical ist noch nicht isolirt, von seinen Verbindungen aber sind viele dargestellt. Den Ausgangspunkt für ihre Darstellung bildet der **Wallrath**, *Sperma Ceti*, von dem weiter unten näher die Rede sein wird.

Die wichtigeren Cetylverbindungen sind folgende:

Cetylalkohol.

Syn. Cetyloxydhydrat. Aethal.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{33}O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Cetylalkohol.

Weisse, feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49° C. schmelzend, und beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt er sich unzersetzt verflüchtigen, und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt er wie Wachs mit hellleuchtender Flamme.

Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt sich der Cetylalkohol in palmitinsaures Kali,

$$C_{32}H_{34}O_2 + KO, HO = C_{32}H_{31}KO_4 + 4H$$

Darstellung.

Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Chlorcalcium. Der Niederschlag, palmitinsaurer Kalk und Cetylalkohol, wird getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit kochendem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Alkohol ab, der mit Wasser gewaschen und aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Cetyläther.

Syn. Cetyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: $C_{32}H_{33}, O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_{32}H_{33} \\ \overset{\prime}{C}_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$

Cetyläther. Der Cetyläther ist eine feste, weisse krystallinische Substanz, welche bei 55° C. schmilzt und bei 52° C. wieder krystallinisch erstarrt. Der Cetyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvollen glänzenden Blättchen. Bei 300° C. destillirt er ohne Zersetzung.

Man erhält den Cetyläther durch Behandlung von Natriumcetylat mit Cetyljodür. Das Natriumcetylat bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Cetylalkohol.

Natriumäthylat in Weingeist gelöst und mit Jodcetyl erwärmt, giebt den

Aethyl-Cetyläther. Aethyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_4H_5 \\ \overset{\prime}{C}_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$ in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 20° C. schmelzende Krystallblättchen.

Natriumamylat in Amylalkohol gelöst und mit Jodcetyl behandelt, den

Amyl-Cetyläther. Amyl-Cetyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_{10}H_{11} \\ \overset{\prime}{C}_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$ ebenfalls Krystallblättchen, bei 30° C. schmelzend.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls.

Zusammengesetzte Aether des Cetyls. Von den Estern des Cetyls sind das essigsaure, benzoësaure und palmitinsaure Cetyl dargestellt. Der Palmitinsäure-Cetyläther ist im Wallrath enthalten.

Cetyl-Schwefelsäure. Die Cetyl-Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S_2}O_4 \\ H.\overset{\prime}{C}_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_4$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kalisalz erhält man in weissen Blättchen, wenn man Cetylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, das Product in Weingeist löst, mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt, das sich abscheidende schwefelsaure Kali abfiltrirt, und das Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Von den übrigen Verbindungen des Cetyls sind noch zu erwähnen:

Chlor-, Brom- und Jodcetyl. Cetylchlorür $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_{32}H_{33} \\ Cl\end{matrix}\right|$

In Wasser und Alkohol unlösliches mit Aether leicht mischbares Liquidum von 0,84 specif. Gew. Es siedet bei 290° unter theilweiser Zersetzung. Bei fortgesetztem Sieden geht es in Ceten $C_{32}H_{32}$ über.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cetylalkohol.

Cetylbromür $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_{32}H_{33} \\ Br\end{matrix}\right|$

Farblose Krystallblättchen, bei 15° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält es, indem man Cetylalkohol mit Phosphor und Brom schmilzt.

Cetyljodür $\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ J \end{matrix}\right\}$

Farblose Blättchen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit dem Bromür übereinstimmend, bei 22° C. schmelzend. Durch Behandlung mit Ammoniak geht es in Tricetylamin über.

Das Cetyljodür wird in analoger Weise wie die Jodüre der übrigen Alkoholradicale erhalten.

Cetylsulfür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{33}, S$	$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} S_2$

Cetyl-sulfür.

Man erhält es, indem man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Schwefelkalium erwärmt. Das Product wird in heissem Wasser geschmolzen, und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Silberglänzende, bei 57° C. schmelzende, in Aether und heissem Alkohol lösliche Blättchen.

Cetyl-Mercaptan.

Syn. Cetylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{33}S, HS$	$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} S_2$

Cetyl-Mercaptan.

Seine Eigenschaften sind denen des Cetylsulfürs sehr ähnlich. Es schmilzt schon bei 50° C., und erstarrt nicht strahlig wie letzteres, sondern in zarten dendritischen Krystallen. Seine alkoholische Lösung giebt mit Silberoxydsalzen und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge.

Zur Darstellung des Cetylmercaptans vermischt man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulfhydrat, setzt Bleizuckerlösung zu, fällt mit Wasser, und zieht den Niederschlag mit Aether aus.

Tricetylamin.

$$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} N$$

Tricetyl-amin.

Farblose, bei 39° C. schmelzende Nadeln, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. In heissem Alkohol löslich, und daraus beim Erkalten niederfallend.

Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber pulveriger, in Alkohol kaum löslicher Niederschlag.

Man erhält das Tricetylamin, indem man in auf 180° C. erwärmtes Jodcetyl Ammoniakgas einleitet.

Ceryl.

$C_{54}H_{55} = 1$ Atom In Verbindungen.

$\left.\begin{matrix} C_{54}'H_{55} \\ C_{54}'H_{55} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt. Freies Ceryl.

Ceryl.

Von dem Ceryl kennt man nur das cerotylsaure Ceryl, den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden, und den

Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie: $C_{54}H_{55}O,HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{54}'H_{55} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Weisse wachsartige, bei 97° C. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er sich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwickelung in cerotylsaures Kali über:

$$C_{54}H_{55}O_2 + KO,HO = C_{54}H_{53}KO_4 + 4H$$

Darstellung.

Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt, und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

Myricyl, Melyl.

$C_{60}H_{61} = 1$ Atom In Verbindungen.

$\left.\begin{matrix} C_{60}'H_{61} \\ C_{60}'H_{61} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt. Freies Myricyl.

Myricyl.

Auch von diesem Radical kennt man nur das palmitinsaure Myricyl, welches in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin enthalten ist, und den Myricylalkohol.

Myricylalkohol.

Syn. Myricyloxydhydrat, Melyloxydhydrat, Melissylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$C_{60}H_{61}O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{60}H_{61}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Myricylalkohol.

Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei 85° C. schmelzend, und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersetzt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissylsaures Kali:

$$C_{60}H_{62}O_2 + KO,HO = C_{60}H_{59}KO_4 + 4H$$

Man erhält ihn durch Behandlung von Bienenwachs mit Kalihydrat in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs.

B. Den einatomigen Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{n+1}$ entsprechende einatomige Säureradicale.

Allgemeine Formel:

$C_n H_{n-1} O_2$.

Vergl. Tabelle I. Columne 2.

Die den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{n+1}$ entsprechenden Säureradicale sind isolirt nicht bekannt; ihre Annahme aber rechtfertigt sich durch ihre Uebertragbarkeit in Verbindungen. Sie sind sauerstoffhaltig, und bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradicale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Von ihren Verbindungen kennt man folgende:

Einbasische Säuren von der Formel $(C_n H_n) O_4$.

1. Die Oxydhydrate im Sinne der Radicaltheorie: eine Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung homologe Säuren von der Formel $(C_n H_n) O_4$, oder Fettsäuren zusammenzufassen pflegt. Im Sinne der Typentheorie sind sie Wasser, in dem 1 H durch ein Säureradical vertreten ist.

Anhydride dieser Säuren.

2. Die Anhydride dieser Säuren, im Sinne der Typentheorie Wasser, in dem beide Aequivalente H durch Säureradicale substituirt sind.

Aldehyde.

3. Die Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen: die Aldehyde der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 H entstanden. Sie werden typisch vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Säureradical abgeleitet.

Ketone.

4. Die Ketone oder Acetone: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ in welchem 1 Aeq. H durch ein Säureradical und 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist.

Chlorüre.

5. Die Chlorüre, $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ in dem H durch ein Säureradical vertreten ist.

Ester.

6. Die zusammengesetzten Aether, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, in dem 1 H durch ein Säureradical, 1 H durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

Amide.

7. Die Amide: Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Säureradicale vertreten ist.

Amidosäuren.

8. Amidosäuren, zu unterscheiden von den Aminsäuren mehratomiger Säureradicale. Sie sind nämlich, obgleich aus Säuren entstanden, keine eigentlichen Säuren mehr, sondern verbinden sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren und werden gewöhnlich durch Reduction von Nitrosubstitutionsproducten der hierher gehörigen Säuren mittelst Schwefelwasserstoffs erhalten; sie sind als Säuren aufzufassen, in denen 1 Aeq. H des Radicals durch Amid: NH_2 vertreten ist. Betrachtet man sie als vom Typus Ammoniak-Wasser abzuleiten, so muss man annehmen, dass die einatomigen Säureradicale unter den Umständen, die bei der Bildung der Amidosäuren obwalten durch Austritt eines Aeq. H zweiatomig geworden sind.

Die Acetamidosäure kann z. B. aufgefasst werden als:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2(NH_2)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{oder} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}$$

Beziehung der Säuren und Hydrüre (Aldehyde) der Säureradicale $C_nH_{n-1}O_2$ zu den Alkoholen.

Von diesen Verbindungen sind einige in physiologischer Beziehung sehr wichtig, wie wir weiter unten sehen werden.

Von den angeführten Verbindungen der in Rede stehenden Säureradicale sind die Aldehyde und Säuren zu den Alkoholen in nächster und genetischer Beziehung stehend. Aldehyde und Säuren entstehen nämlich durch Oxydationsvorgänge aus den Alkoholen, so dass jedem Alkohol ein Aldehyd und eine Säure entspricht. Indem nämlich die Alkohole 2 H verlieren, gehen sie in Aldehyde, und diese durch Aufnahme von 2 O in die entsprechende Säure über. So giebt:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + 2\,O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2\,O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}.$$

So ist

$$\begin{array}{rl} & C_{10}H_{12}O_2 = \text{Amylalkohol}\\ \text{minus} & \underline{H_2\qquad\qquad}\\ & C_{10}H_{10}O_2 = \text{Valeraldehyd}\\ \text{und dieses plus} & \underline{\qquad O_2\qquad}\\ & C_{10}H_{10}O_4 = \text{Valeriansäure.}\end{array}$$

Theoretisch entspricht, wie gesagt, jedem Alkohol ein Aldehyd und eine sogenannte Aldehydsäure, d. h. eine Säure der Radicale $C_nH_{n-1}O_2$;

thatsächlich aber fehlen von einzelnen Alkoholen bisher noch die Aldehyde, und anderseits sind von mehreren Säuren noch die entsprechenden Alkohole nicht aufgefunden oder dargestellt.

Die Säuren können wieder in Aldehyde und Alkohole zurückverwandelt werden.

Umgekehrt können die Säuren wieder in die correspondirenden Aldehyde und letztere in die Alkohole zurückverwandelt werden. Ist der Uebergang der Alkohole in Aldehyde und Säuren ein Oxydationsvorgang, so beruht der umgekehrte Process auf einer Reduction. So giebt:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2}$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2H = \underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2}$$

Wir vermögen demnach Alkoholradicale in Säureradicale und umgekehrt zu verwandeln:

$$\underset{\text{Amyl}}{C_{10}H_{11}} - 2H + 2O = \underset{\text{Valeryl}}{C_{10}H_9O_2}$$

$$\underset{\text{Valeryl}}{C_{10}H_9O_2} - 2O + 2H = \underset{\text{Amyl}}{C_{10}H_{11}}$$

Beziehung der Säuren der Reihe zu den Fetten.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale S. 115 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicalen, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind, und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Auch in den Säureradicalen kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch NO_4, u. s. w. Aequivalent für Aequivalent vertreten werden.

Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen der Säureradicale $C_n H_{n-1} O_2$ sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Allgemeines über die Säuren der Radicale $C_n H_{n-1} O_2$.

Aldehydsäuren. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Allgemeine Formel.

$$C_n H_{n-1} O_2, O, HO \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_n H_{n-1} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure . $C_2 H_1 O_3, HO$ oder $C_2 H_2 O_4$
Essigsäure . . $C_4 H_3 O_3, HO$ „ $C_4 H_4 O_4$

Propionsäure .	$C_6 H_5 O_3, HO$	oder	$C_6 H_6 O_4$
Buttersäure .	$C_8 H_7 O_3, HO$	„	$C_8 H_8 O_4$
Valeriansäure .	$C_{10} H_9 O_3, HO$	„	$C_{10} H_{10} O_4$
Capronsäure .	$C_{12} H_{11} O_3, HO$	„	$C_{12} H_{12} O_4$
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{13} O_3, HO$	„	$C_{14} H_{14} O_4$
Caprylsäure .	$C_{16} H_{15} O_3, HO$	„	$C_{16} H_{16} O_4$
Pelargonsäure	$C_{18} H_{17} O_3, HO$	„	$C_{18} H_{18} O_4$
Caprinsäure .	$C_{20} H_{19} O_3, HO$	„	$C_{20} H_{20} O_4$
Laurinsäure .	$C_{24} H_{23} O_3, HO$	„	$C_{24} H_{24} O_4$
Myristinsäure .	$C_{28} H_{27} O_3, HO$	„	$C_{28} H_{28} O_4$
Palmitinsäure .	$C_{32} H_{31} O_3, HO$	„	$C_{32} H_{32} O_4$
Stearinsäure .	$C_{36} H_{35} O_3, HO$	„	$C_{36} H_{36} O_4$
Hyaenasäure .	$C_{50} H_{49} O_3, HO$	„	$C_{50} H_{50} O_4$
Cerotinsäure .	$C_{54} H_{53} O_3, HO$	„	$C_{54} H_{54} O_4$
Melissinsäure .	$C_{60} H_{59} O_3, HO$	„	$C_{60} H_{60} O_4$

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure inclusive den Namen flüchtige Fettsäuren oder lipogene Säuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig, und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wenngleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmak. Unter 0° C. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen stark Lackmus. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je 2 CH, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa 19° C. So siedet die

Siedepunktsregelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

Ameisensäure .	bei	99° C.
Essigsäure . .	„	118° C.
Propionsäure .	„	137° C.
Buttersäure . .	„	156° C.
Valeriansäure .	„	175° C.

doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmack-

los, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden; leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffäquivalente, und zwar für je 2 C um 3 bis 4° steigt. Mit Metalloxyden bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Vorkommen. Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden.

Vorkommen.

Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

Wichtigere Zersetzungen derselben. Zersetzung derselben durch Elektrolyse.

Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 2 Aeq. C weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse

$$2\,(C_4H_4O_4) + 2\,O = 2\,(C_2H_3) + 2\,HO + 2\,C_2O_4$$
Essigsäure — Methyl — Kohlensäure

$$2\,(C_6H_6O_4) + 2\,O = 2\,(C_4H_5) + 2\,HO + 2\,C_2O_4$$
Propionsäure — Aethyl — Kohlensäure

$$2\,(C_8H_8O_4) + 2\,O = 2\,(C_6H_7) + 2\,HO + 2\,C_2O_4$$
Buttersäure — Propyl — Kohlensäure

$$2\,(C_{10}H_{10}O_4) + 2\,O = 2\,(C_8H_9) + 2\,HO + 2\,C_2O_4$$
Valeriansäure — Butyl — Kohlensäure

$$2\,(C_{12}H_{12}O_4) + 2\,O = 2\,(C_{10}H_{11}) + 2\,HO + 2\,C_2O_4$$
Capronsäure — Amyl — Kohlensäure

Dieses Verhalten giebt einerseits ein Mittel an die Hand, die Alkoholradicale zu isoliren, und anderseits gründet sich hierauf eine Theorie über die Constitution der betreffenden Säuren.

Dieses Zerfallen der Säuren in Alkoholradicale und Kohlensäure gewinnt nämlich an Bedeutung, wenn wir damit die Thatsache zusammenhal-

ten, dass wir mehrere der hierher gehörigen Säuren auf synthetischem Wege aus Alkoholradicalen und Kohlensäure darstellen können. So giebt

$$C_2 H_3, Na + C_2 O_4 = C_4 H_3 Na O_4$$
Methylnatrium Kohlensäure Essigsaures Natron

$$C_4 H_5, Na + C_2 O_4 = C_6 H_5 Na O_4$$
Aethylnatrium Kohlensäure Propionsaures Natron

Durch Oxydationsmittel kann jedes Glied der Reihe in das unmittelbar vorhergehende verwandelt werden.

Durch oxydirende Agentien kann jede einzelne dieser Säuren in das vorhergehende Glied der Reihe verwandelt werden, indem dabei 2 Aeq. C und 2 Aeq. H zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

So giebt

$$C_{12} H_{12} O_4 + 6 O = C_{10} H_{10} O_4 + C_2 O_4 + 2 HO$$
Capronsäure Valeriansäure

$$C_{10} H_{10} O_4 + 6 O = C_8 H_8 O_4 + C_2 O_4 + 2 HO$$
Valeriansäure Buttersäure

$$C_8 H_8 O_4 + 6 O = C_6 H_6 O_4 + C_2 O_4 + 2 HO$$
Buttersäure Propionsäure

u. s. w.

Durch indirecte Oxydation verwandeln sie sich unter Aufnahme von 2 O in eine Reihe zweiatomiger Säuren.

Die homologen einbasischen Säuren unserer Reihe gehen ferner durch indirecte Oxydation in zweiatomige Säuren einer anderen homologen Reihe über, deren allgemeine Formel

$$C_n H_n O_6$$

ist und das Endresultat der Umsetzung ist dann ausgedrückt durch die Formelgleichung:

$$C_n H_n O_4 + 2 O = C_n H_n O_6$$

Z. B.

$$C_4 H_4 O_4 + 2 O = C_4 H_4 O_6$$
Essigsäure Glycolsäure

$$C_6 H_6 O_4 + 2 O = C_6 H_6 O_6$$
Propionsäure Milchsäure

Glycolsäure und Milchsäure können aber umgekehrt durch reducirende Agentien in Essigsäure und Propionsäure zurückverwandelt werden.

Die Oxydation ist in solchen Fällen aber meist eine indirecte; so stellt man, um die Propionsäure in Milchsäure überzuführen, zuerst Brompropionsäure dar, und diese geht mit Silberoxyd und Wasser erhitzt unter Abscheidung von Bromsilber in Milchsäure über:

$$C_6 H_5 Br O_4 + 2 Ag O = C_6 H_5 Ag O_6 + Ag Br$$
Brompropionsäure Milchsaures Silber

Uebergang der Säuren in zweibasische einer anderen homologen Reihe durch Oxydation von Wasserstoff und Eintritt von Sauerstoff.

Durch energische Oxydationsmittel, namentlich durch Salpetersäure werden aber unsere homologen einbasischen Säuren in eine correspondirende, ebenfalls homologe Reihe zweibasischer Säuren verwandelt.

Diese homologe Reihe zweibasischer Säuren hat die allgemeine Formel: $C_n H_{n-2} O_8$

und der Vorgang der Oxydation wird daher durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$C_n H_n O_4 - 2 H + 4 O = C_n H_{n-2} O_8.$$

Da diese Verwandlung auch in physiologischer Beziehung interessant ist, so stellen wir die correspondirenden ein- und zweibasischen Säuren einander gegenüber:

einbasische Säuren			zweibasische Säuren	
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	. . .	— — —	
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	. . .	$C_4 H_2 O_8$	= Oxalsäure
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	. . .	$C_6 H_4 O_8$	= Malonsäure
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	. . .	$C_8 H_6 O_8$	= Bernsteinsäure
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	. . .	$C_{10} H_8 O_8$	= Pyrotartrylsäure
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	. . .	$C_{12} H_{10} O_8$	= Adipinsäure
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{14} O_4$	. . .	$C_{14} H_{12} O_8$	= Pimelinsäure
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	. . .	$C_{16} H_{14} O_8$	= Suberinsäure
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$	. . .	$C_{18} H_{16} O_8$	= Anchoinsäure
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$	. . .	$C_{20} H_{18} O_8$	= Sebacylsäure.

Durch Schmelzen mit Alkalien gehen die zweibasischen Säuren wieder in einbasische Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$ über, und zwar in das nächst niedrigere Glied der correspondirenden Reihe.

Die aus den in Rede stehenden Säuren durch Oxydation entstandenen zweibasischen Säuren gehen durch Schmelzen mit Kalihydrat wieder in einbasische über, jedoch in der Weise, dass immer das der ursprünglichen Säure zunächst stehende niedrigere Glied gebildet wird.

So giebt Bernsteinsäure, mit Kalihydrat geschmolzen, nicht Buttersäure, sondern Propionsäure:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8} + 2 KO = 2 (KO, CO_2) + \underset{\text{Propionsäure}}{C_6 H_6 O_4}$$

Oxalsäure verwandelt sich in gleicher Weise in Ameisensäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_4 H_2 O_8} - 2 CO_2 = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2 H_2 O_4}$$

Nitrile.

Durch Erhitzen der Ammoniaksalze unserer Säuren, unter Beihülfe von wasserentziehenden Agentien, wie z. B. Phosphorsäureanhydrid, entstehen Substanzen, welche noch den gesammten Kohlenstoff enthalten, aber keinen Sauerstoff mehr; dieser ist in der Form von Wasser ausgetreten. Dies sind die Nitrile.

$$\underset{\text{Essigsaures Ammoniak}}{\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ N H_4 \end{matrix}\right\} O_2} \qquad \underset{\text{Acetamid}}{\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Acetonitril}}{C_4 H_3 \} N}$$

Man betrachtet die Säureradicale der Reihe auch als gepaarte Radicale, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff oder einem Alkoholradical.

Berücksichtigt man das Zerfallen der Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ durch Elektrolyse in ein Alkoholradical und Kohlensäure, sowie ihren künstlichen Aufbau aus Alkoholradicalen und Kohlensäure, so liegt es nahe, die Formeln der betreffenden Säureradicale noch weiter aufzulösen und sie als sogenannte gepaarte Radicale zu betrachten, und zwar in

der Weise, dass der eine Paarling Carbonyl oder Kohlenoxyd, der andere aber beim ersten Gliede Wasserstoff, bei den anderen ein Alkoholradical wäre.

Nach dieser Ansicht wäre

Formyl	$C_2\,H\,O_2$	$= H$	$. C_2 O_2$	= Hydrocarbonyl
Acetyl	$C_4\,H_3\,O_2$	$= C_2 H_3$	$. C_2 O_2$	= Methyl-Carbonyl
Propionyl	$C_6\,H_5\,O_2$	$= C_4 H_5$	$. C_2 O_2$	= Aethyl-Carbonyl
Butyryl	$C_8\,H_7\,O_2$	$= C_6 H_7$	$. C_2 O_2$	= Propyl-Carbonyl
Valeryl	$C_{10}\,H_9\,O_2$	$= C_8 H_9$	$. C_2 O_2$	= Butyl-Carbonyl
Capronyl	$C_{12}\,H_{11}\,O_2$	$= C_{10} H_{11}$	$. C_2 O_2$	= Amyl-Carbonyl.

und die Säuren wären demnaah als gepaarte Kohlensäuren zu betrachten.

Die Ameisensäure wäre $\left.\begin{matrix} H.C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Die Essigsäure (Methyl-Kohlensäure) $\left.\begin{matrix} C_2H_3.C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Die Propionsäure (Aethyl-Kohlensäure) $\left.\begin{matrix} C_4H_5.C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

u. s. w.

Kolbe's Theorie.

Diese Anschauung kann auch als Ausgangspunkt für den Versuch gelten, die Kohlensäure als einen Typus, d. h. als Vergleichsgrösse und als Muttersubstanz für gewisse organische Verbindungen in die Theorie einzuführen, und wirklich hat man diese Beziehung verallgemeinert, und die organischen Verbindungen überhaupt von Kohlensäure, Kohlenoxyd und ähnlichen Kohlenstoffatomgruppen abzuleiten gesucht. Wir begnügen uns, an einigen Beispielen zu zeigen, welchen Ausdruck man für diese Beziehungen gewählt hat.

Die Kohlensäure wird als zweibasische Säure geschrieben:

$$2\,HO\;(C_2O_2)O_2,$$

was ausdrücken soll, dass sie zwei extraradicale Sauerstoffäquivaelent enthalte, die durch Elemente oder Radicale ersetzt werden können. Wird nur 1 Aeq. auf diese Weise ersetzt, so besitzt die resultirende Verbindnng noch die Fähigkeit, mit 1 Aeq. Wasser, das durch Basen ersetzt werden kann, zusammenzutreten, es entsteht eine einbasische Säure, während eine Substitution beider Sauerstoffäquivalente diese Fähigkeit aufhebt. Z. B.:

$2\,HO$	$(C_2O_2)\,O_2$	= Kohlensäure
HO	$H\,(C_2O_2)\,O$	= Ameisensäure
HO	$C_2H_3(C_2O_2)\,O$	= Essigsäure
HO	$C_4H_5\,(C_2O_2)\,O$	= Propionsäure
	$C_2H_3(C_2O_2)\,Cl$	= Chloracetyl
	$C_2H_3\,(C_2O_2)$ H	= Aldehyd

in welchen Formeln der leichteren Uebersichtlichkeit halber die den extraradicalen Sauerstoff vertretenden positiven Elemente oder Radicale zur Linken des Radicals C_2O_2 stehen.

Aber auch der im Radical der Kohlensäure selbst befindliche Sauerstoff wird als vertretbar betrachtet; so wäre nach dieser Theorie Alkohol Kohlensäure, in welcher ein Aequivalent des extraradicalen Sauerstoffs durch das Radical Me-

thyl, und die zwei intraradicalen Sauerstoffäquivalente durch 2 H ersetzt wären. Demgemäss wird die Formel des Alkohols geschrieben:

$$HO.C_2\begin{matrix}H_3\\H_2\end{matrix}C_2\Big\}O$$

Die Formel des Aethylwasserstoffs wird geschrieben:

$$C_2\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}C_2\Big\}$$

d. h. die zwei extraradicalen und die zwei intraradicalen Sauerstoffäquivalente, also alle vier der Kohlensäure sind substituirt durch 1 Aeq. Methyl und 3 Aeq. Wasserstoff.

Gewisse mehrbasische organische Säuren werden nach dieser Theorie auf vervielfachte Kohlensäure-Typen bezogen und in ihnen mehratomige Radicale angenommen, so schreibt sie die Formel der **Bernsteinsäure**:

$$2\,HO.(\overset{\prime\prime}{C_4}H_4)\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

die Formel der dreibasischen Citronensäure:

$$3\,HO.(C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_2)\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Nicht alle organischen Verbindungen werden aber nach dieser Theorie auf den Typus Kohlensäure bezogen, sondern als weitere Typen werden angenommen: Kohlenoxyd, ein hypothetisches Oxyd C_2O, Ammoniak, Schwefelsäure und schweflige Säure für schwefelhaltige organische Verbindungen, arsenige Säure, Arsensäure etc., für Metallradicale u. dgl. m.

Diese Beispiele werden genügen, um den Grundgedanken der Theorie zu erläutern, ein näheres Eingehen darauf scheint uns hier nicht am Orte, da die Formeln derselben keinen Eingang gefunden haben, und nur von dem Urheber der Theorie und einigen seiner Schüler gebraucht werden. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass dieselbe, von der schroffsten Opposition gegen die neuere Typentheorie ausgehend, allmählich sich den Grundanschauungen der letzteren mehr und mehr näherte, so wie andererseits der Umstand von nicht zu verkennender Bedeutung ist, dass auch diese Anschauungsweise in wichtigen Untersuchungen reiche Frucht getragen hat, wie wir dasselbe gelegentlich der neueren Typentheorie auch für diese darthaten, und wie es auch für die ältere Radicaltheorie in so unzweifelhafter Weise gilt. Die Natur gleicht hierin einem musikalischen Instrumente, welchem man in sehr verschiedenen Tonarten Musik zu entlocken vermag. Diejenigen, welche sich für die soeben besprochene Theorie näher interessiren, verweisen wir auf H. Kolbe: Ausführliches Lehrbuch der org. Chemie. Braunschweig. 3. u. 4. Bd. des ausführl. Lehrb. der Chemie von Graham-Otto.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Säureradicale der Gruppe $C_nH_{n-1}O_2$ und ihre Beziehungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

a. Flüchtige fette Säuren.

Formyl.

$C_2\overset{|}{H}O_2$

Von diesem Radicale sind folgende Verbindungen gekannt:

Formylsäure.

Syn. Ameisensäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2HO_2.O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{H}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Ameisensäure.

Die Ameisensäure in concentrirtem Zustande ist eine farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, welche unter 0° C. krystallinisch erstarrt, bei 99° C. siedet, und ein specif. Gew. von 1,253 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar. Ihr Geschmack ist ätzend und stark sauer, auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässeriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer.

Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2HO_3, HO = C_2O_2 + 2HO$$

Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlenoxyd und Wasser, und reducirt die Oxyde edler Metalle aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, und ist eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennnesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweiss, im Safte der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch oxydirende Agentien, und unter dem Einflusse des Platinmohrs zu erwähnen.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{C_2H_4O_2} + 4O = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + 2HO$$

Fig. 4.



Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen, und gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 4.

Die Ameisensäure bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand vermengt) neben Kohlensäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + C_2O_4$$

In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird, und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Sie bildet sich ferner durch Synthese, wenn man Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbirt, und es entsteht ameisensaures Kali:

$$C_2O_2 + KO, HO = C_2HKO_4$$

und ebenso wenn Kalium unter einer mit Kohlensäure gefüllten und durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke auf einer Schale in dünner Schichte mehrere Stunden mit der feuchten Kohlensäure in Wechselwirkung tritt. Die Bildung des ameisensauren neben doppelt kohlensaurem Kali erfolgt hier nach beistehender Formelgleichung:

$$2K + 2C_2O_4 + 2HO = C_2HKO_4 + C_2HKO_6$$

Die Ameisensäure ist endlich ein Oxydationsproduct der Albuminate, des Leims, des Zuckers, der Stärke, wenn man diese Stoffe mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, oder auch wohl (Zucker und Stärke) nur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Zweckmässigste Darstellung.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, oder von Zucker mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Kalkmilch gesättigt, eingedampft und der ameisensaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Aus der übergehenden wässerigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Bleioxyd bindet, und das trockene ameisensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Destillation einer Oxalsäurelösung mit Glycerin kann Ameisensäure mit Vortheil dargestellt werden.

Spiritus formicarum.

Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, welcher früher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wurde, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensäure Salze.

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_2 \overset{|}{H} O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$ sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruch. Beim Glühen hinterlassen sie kohlensaure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure.

Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über.

Ameisensaures Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix} C_2 \overset{|}{H} O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 4 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 - 4\,HO = \left.\begin{matrix} C_2 H \\ N \end{matrix}\right\}$$

Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammoniak zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Bleioxyd.

Ameisensaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix} C_2 \overset{|}{H} O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure.

Sie sind gewissermassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet.

Besondere Erwähnung verdienen hier:

Ameisensaures Methyl. Ameisensäure-Methyläther. Ameisensaures Methyloxyd.

Ameisensaures Methyl.

Nach der Radicaltheorie: C_2H_3O, C_2HO_3

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{H}O_2 \\ C_2\overset{|}{H}_3\end{matrix}\right\} O_2$

Wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36 bis 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisensaurem Natron erhalten.

Ameisensaures Aethyl. Ameisensäure-Aethyläther. Ameisensaures Aethyloxyd. Ameisenäther.

Ameisensaures Aethyl.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_5O, C_2HO_3

Nach der Typentheorie $\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{H}O_2 \\ C_4\overset{|}{H}_5\end{matrix}\right\} O_2$

Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisensaures Natron.

Darstellung

Er wird durch Destillation von ameisensaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

Ameisensaures Amyl. Ameisensäure-Amyläther. Ameisensaures Amyloxyd.

Ameisensaures Amyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{11}O, C_2HO_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{H}O_2 \\ C_{10}\overset{|}{H}_{11}\end{matrix}\right\} O_2$

Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser.

Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von ameisensaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Formylamid.

Syn. Formamid.

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{|}{H}O_2 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Formamid.

Gelbliches, öliges Liquidum im luftleeren Raume bei + 150° C. siedend, an der Luft erhitzt, sich zersetzend, in Wasser, Alkohol und alkohol-

haltigem Aether in allen Verhältnissen löslich. Mit Natrium zusammengebracht, zersetzt es sich unter Explosion und Feuererscheinung. Durch Kali wird es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt, mit Alkohol und Salzsäure zerfällt es in Ameisenäther und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\overset{I}{C_4}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = NH_4, Cl + \left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

Man erhält das Formamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf ameisensaures Aethyl, und beim Erhitzen eines Gemenges von ameisensaurem Ammoniak und Harnstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}O_2\\ NH_4\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2\overset{II}{O_2}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = 2\left.\begin{matrix}C_2\overset{I}{H}O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2\overset{II}{O_2}\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4 .$$

Ameisensaures Ammoniak — Harnstoff — Formamid — Kohlensaures Ammoniak.

Acetyl.

$C_4H_3O_2$

Von diesem Radicale sind mehrere Verbindungen bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Acetyl und Sauerstoff.

Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum.*

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_3O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_3}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Essigsäure. Eisessig.

Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter + 17° C. krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei 18°, und bei 119° C. siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen.

Verdünnte Essigsäure.

Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig: *Acetum*, ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen.

Die Essigsäure löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, andere ätherische Oele, gewisse Harze, Albuminate, beim Kochen auch Phosphor.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Durch Destillation von essigsauren Salzen (essigsaurem Kalk) mit ameisensaurem Kalk lässt sich die Essigsäure in Aldehyd verwandeln:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\overset{|}{H}O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2\overset{||}{O}_2 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

essigsaurer Kalk — ameisensaurer Kalk — Aldehyd — kohlensaurer Kalk

Vorkommen der Essigsäure. An Basen gebunden sonach in der Form von essigsauren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Safte vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsaure Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften, pathologisch im leukämischen Blute und im Magensafte.

Vorkommen der Essigsäure.

Bildung und Darstellung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist:

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO$$

Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger oder anderer organischer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 H zu Wasser in Aldehyd, und dieses geht durch Aufnahme von 2 O in Essigsäure über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + 2O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2HO$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gährung, wie man früher glaubte, und sie daher auch Essiggährung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieses wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die Essigbildung ist keine Gährung, sondern eine Oxydation.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von die Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, und einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes, und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche

Die sogenannten Essigfermente.

Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. Sauerstoff übertragend wirken.

Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Mycoderma aceti.

Bei der Essigbildung entwickelt sich eine eigenthümliche Schimmelpflanze: Mycoderma aceti, die nach den neueren Untersuchungen Pasteur's insofern als wirkliches Ferment anzusehen ist, als sie verdünnten Weingeist in Essigsäure zu verwandeln vermag, aber nur so lange als sie unter abnormen Bedingungen vegetirt und mit der Luft in Berührung ist. Die sogenannte Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Gefässe sich bildende Absatz ist ohne Einfluss auf die Essigbildung. Die Wirkung der Mycoderma aceti ist demnach wohl auch als eine Sauerstoff übertragende zu betrachten.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 4 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der trockenen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstofffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Darstellung des Essigsäurehydrats.

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kali. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält, und insofern muss man den Essig seinerseits als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Synthetische Darstellung der Essigsäure.

Auch auf synthetischem Wege wurde die Essigsäure dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt nämlich Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsaures Natron gebildet wird:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Na \end{matrix}\right\} + C_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \cdot C_2O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$$

Methylnatrium — Essigsaures Natron

Essig.

Essig.

Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemengt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppelessig

und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure, und können bis zu 10 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig.

Arten desselben.

Der Wein-, Bier- und Obstessig enthält neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Albuminaten, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmack nach steht im Werthe der Weinessig obenan, und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Die Materialien zur Essigbereitung sind meist weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzessig, gewonnen.

Holzessig.

Die Bereitung des Essigs geschieht nach verschiedenen Methoden, die wir nun näher besprechen werden.

Essigfabrikation.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen mit etwas Sauerteig versetzt in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2) den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert, und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Schnellessigfabrikation.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut, die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation mit Wasser verdünnter Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind.

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt, und haben die in Fig. 5 versinnlichte Einrichtung. Bei a haben diese Fässer A einen Siebboden, ebenso bei e.



Fig. 5.



Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei a und bei b sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Innern des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden cde, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fliessen, das nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den

eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Man sieht leicht, dass die Schnellessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Doch herrscht über die Rolle, welche die Hobelspähne bei der Schnellessigfabrikation spielen, keine volle Uebereinstimmung. Nach der einen Ansicht werden die Hobelspähne dadurch, dass man sie mit Essig tränkt, zu einem Fermente im Sinne der Liebig'schen Theorie, d. h. indem sie selbst vermodern, erlangen sie die Fähigkeit, den Sauerstoff auf den Weingeist zu übertragen; nach der Ansicht Pasteur's dagegen wäre es auch hier auf der Oberfläche der Spähne sich einstellende Mycodermabildung, welche den Uebergang des Weingeistes in Essig vermittelte.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hie und da angefangen, Schnellessig zu erzeugen.

Holzessigfabrikation.

Auch der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Verfälschungen des Essigs.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendungen ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist auf analytischem Wege ohne Schwierigkeit auszumitteln, ebenso auch die mit Weinsäure. Verfälschungen mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc. etc.) erkennt man daran, dass der mit kohlensaurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nichtflüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es giebt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: *Acetum aromaticum*, des Camphoressigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebelessigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

Nach den Vorschriften der Pharmakopöen über die Stärke des Weinessigs: *Acetum vini*, soll eine Unze desselben eine halbe Drachme reines kohlensaures Kali vollständig neutralisiren.

Essigsaure Salze.

Essigsaure Salze.

Die essigsauren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, typisch $\left.\begin{matrix}C_4 H_3 O_2 \\ M\end{matrix}\right\} O_2$ geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glü-

hen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Methylwasserstoff (Sumpfgas) und kohlensaures Kali. Aus den essigsauren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsauren Salze sind folgende:

Essigsaures Kali.

Essigsaures Kali, $KO, C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$

Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum* (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali mit Essigsäure.

Liquor Terrae foliatae Tartari

Essigsaures Natron.

Essigsaures Natron, $NaO, C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlendsalzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 6 Aeq. Krystallwasser.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natrum aceticum* oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz.

Terra foliata Tartari crystallisata.

Essigsaures Ammoniumoxyd.

Essigsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O, C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$

stellt eine weisse, krystallinische, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässerige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

Der *Liquor Ammonii acetici* und der *Spiritus Mindereri* der Pharmacie sind ebenfalls Lösungen dieses Salzes, letzterer eine sehr verdünnte, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten, und werden als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Spiritus Mindereri.

Essigsaures Eisenoxyd.

Essigsaures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsaures Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsauren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmakopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol, und 1 Thl. Essigäther dagegen ist die *Tinctura Ferri acetici aetherea Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Tinctura Ferri acetici ätherea.

Neutrales essigsaures Bleioxyd.

Neutrales essigsaures Bleioxyd, $PbO, C_4H_3O_3 + 3$ aq. oder
(Bleizucker) $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 + 3$ aq.

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet, und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde,

vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich, und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser. Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton, und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süssen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben, und zu anderen technischen Zwecken mehr.

Basisch-essigsaures Bleioxyd.

Zweifach basisch-essigsaures Bleioxyd, $PbO, C_4H_3O_3 . 2PbO$, auch drittel-essigsaures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässerige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd, und in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmakopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum, Acetum Plumbi*). — Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser, und findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Aqua Goulardi.

Es giebt noch andere basisch-essigsaure Salze des Bleioxyds, so die Verbindungen $PbO, C_4H_3O_3 . PbO, 2HO$; $PbO, C_4H_3O_3 . 5PbO, 3HO$.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd, $CuO, C_4H_3O_3 + aq.$ oder:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{I}{H_3}O_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} O_2$$

Dieses Salz bildet sehr schöne, glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (*Aerugo crystallisata*) durch Auflösen von Kupferoxyd oder basisch-essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd. Grünspan.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd enthält der Grünspan des Handels, dessen Hauptbestandtheile die Salze: $2(CuO, C_4H_3O_3) . CuO, HO + 5 aq.$: halbbasisch essigsaures Kupferoxyd, und $CuO, C_4H_3O_3 . CuO, HO + 5 aq.$: einfach basisch-essigsaures Kupferoxyd, sind. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, der blaue einfach-basisches Salz. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich, und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupferoxyd versteht (vergl. Bd. I. 2. Aufl. Seite 513).

Das essigsaure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden, ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist

Arsenig essigsaures Kupferoxyd.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd: $3(CuO, AsO_3) . CuO, C_4H_3O_3$, die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässerige Lösung von arseniger

Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht, und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier der sich stets ablösende feine Staub.

Schweinfurter Grün.

Ist sehr giftig, und wirkt auch als Wand- und Tapetenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt, und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemengt.

Essigsaures Silberoxyd $AgO, C_4 H_3 O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$

Essigsaures Silberoxyd.

weisse glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsaure Silberoxyd durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Essigsäure, in welcher der typische Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsaures Methyl. Essigsäure-Methyläther. Essigsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2 H_3 O, C_4 H_3 O_3$	$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,919 specif. Gewicht und 58°C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist.

Essigsaures Methyl.

Kommt im rohen Holzgeist vor, und ist wahrscheinlich im *Aether lignosus* der Droguisten enthalten. Das essigsaure Methyl wird durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Essigsäurehydrat und Schwefelsäure, oder von Methylalkohol mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Essigsaures Aethyl. Essigsäure-Aethyläther. Essigsaures Aethyloxyd. Essigäther. *Aether aceticus.*

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4 H_5 O, C_4 H_3 O_3$	$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74°C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch, und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Essigsaures Aethyl (Essigäther).

Darstellung.

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron mit einem Gemisch von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

Spiritus acetico-aethereus.

Der *Spiritus acetico-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmakopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus.*

Essigsaures Amyl.

Essigsäure-Amyläther. Essigsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{11}O, C_4H_3O_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Essigsaures Amyl.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsaurem Kali, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Eine alkoholische Lösung desselben kommt unter dem Namen Birnöl in den Handel, und wird in der Parfümerie angewendet.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

Auch Essigsäure-, Propyl-, Butyl-, Caproyl-, (Hexyl-), Heptyl- und Cetyläther sind dargestellt.

Essigsäureanhydrid.

Wasserfreie Essigsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_3O_2, O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Essigsäureanhydrid.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht und 137,5° C. Siedepunkt. Riecht ähnlich wie die Essigsäure, mischt sich nicht mit Wasser, wird dadurch aber allmählich in Essigsäurehydrat verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist demnach ebenso wenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak bildet es Acetamid. Mit essigsaurem Kali vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen krystallisirten Verbindung.

Seine Dampfdichte beträgt 3,47, nach der Formel $C_4H_3O_3$ wäre demnach sein Aequivalentvolumen = 2 Volumina. Dieses und die eigenthümliche Art seiner Darstellung veranlasste die Anhänger der Typentheorie diese Formel zu verdoppeln.

Man erhält das Essigsäureanhydrid nämlich durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsaures Natron. Die dabei stattfindende Umsetzung versinnlicht nachstehendes Schema:

$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\C_4\overset{|}{H}_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron, oder durch Destillation von Chlorbenzoyl mit essigsaurem Natron sowie bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf wasserfreien Baryt in zugeschmolzenen Glasröhren erhält man Essigsäureanhydrid.

Acetylsuperoxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_3O_2, O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\C_4\overset{|}{H}_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 . O_2$

Zähe Flüssigkeit von stechendem Geschmack, die beim Erhitzen unter Zertrümmerung der Gefässe explodirt. Sie wirkt heftig oxydirend, und verhält sich überhaupt den Hyperoxyden der Metalle vielfach analog. Mit Barytwasser zerfällt sie in Baryumsuperoxyd und essigsauren Baryt.

Acetylsuperoxyd.

Bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Baryumsuperoxyd:

$$2\,BaO_2 + 2\,C_4H_3O_2,Cl = 2\,BaCl + 2\,(C_4H_3O_2 . O_2)$$

Acetyl und Wasserstoff.

Acetylhydrür. Aldehyd.

Syn. Acetylaldehyd, Weingeistaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_3O_2, H$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{|}{H}_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$

Der Aldehyd ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits Seite 87 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 H der letzteren entstehen, durch Aufnahme von 2 O sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen und umgekehrt unter Aufnahme von 2 H wieder in die Alkohole zurückverwandelt werden können.

Aldehyd.

Der Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei 21,8° C., hat ein specifisches Gewicht von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und verflüchtigt sich sehr rasch.

Eigenschaften.

An der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure. $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_4O_4$. Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt das Acetylhydrür mit den meisten übrigen Aldehyden. Kalihydrat verwandelt ihn in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz. Durch Natriumamalgam geht er in wässeriger Lösung in Alkohol über.

Durch verschiedene Einwirkungen: kleine Quantitäten beigemischter Schwefelsäure, Sättigen mit schwefliger Säure, Erhitzen mit Jodäthyl, u. s. w. verwandelt er sich in mehrere isomere Modificationen (Paraldehyd, Metaldehyd, Elaldehyd).

Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff zersetzen den Aldehyd, Salpetersäure verwandelt ihn in Essigsäure.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet er sich zu sehr interessanten krystallisirbaren Verbindungen, die sogleich näher besprochen werden sollen.

ildung.

Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch Oxydation, er wird aber ausserdem durch Behandlung vieler anderer organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln erzeugt, so aus Zucker, Milchsäure und Albuminaten. Auch durch blosses Erhitzen liefern mehrere organische Stoffe Aldehyd. Alkohol und Aether durch glühende Röhren geleitet geben Aldehyd, ebenso Milchsäure und milchsaure Salze beim Erhitzen und durch Elektrolyse, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk.

rstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: 150 Thle. saures chromsaures Kali in erbsengrossen Stücken werden in einer von Kältemischung umgebenen Retorte allmählich mit einem gleichfalls stark erkälteten Gemisch von 200 Thln. Schwefelsäure, 600 Thln. Wasser und 150 Thln. Weingeist vermischt, und die Retorte mit einem Liebig'schen Kühler und mit einer tubulirten Vorlage verbunden, die ihrerseits mit zwei Kölbchen durch Schenkelröhren in Verbindung steht. Man entfernt hierauf die Kältemischung, worauf von selbst die Destillation erfolgt, die man zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt. Nach beendigter Destillation wird die Vorlage in heisses Wasser gestellt, wobei der Aldehyd in die Kölbchen überdestillirt. Der Inhalt derselben wird mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3$, welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium entwässert wird.

Verbindungen und wichtigere Umsetzungsproducte des Aldehyds.

Aldehyd-Ammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3$.

Aldehyd-Ammoniak

Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen 70° bis 80° C. schmelzend und bei 100° C. destillirend. Das Aldehydammoniak löst sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Schwefligsaures Aldehyd-ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3 . 2SO_2$. Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Dimethylamin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Umsetzungsproducte des Aldehyds und Aldehyd-Ammoniak.

Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Behandelt man das Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das

Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:

$$3(C_4H_4O_2, NH_3) + 6HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 2NH_4S + 6HO.$$

Thialdin.

Das Thialdin: farblose, glänzende, bei 43° C. schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; es ist eine organische Base, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Carbothialdin.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlensulfid das Carbothialdin: $C_{10}H_{10}N_2S_4$, ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter.

Hydrocyanaldin.

Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin: $C_{18}H_{12}N_4$, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

Der Aldehyd vereinigt sich direct mit Acetylchlorid und mit Essigsäure-Anhydrid zu den Verbindungen $C_4H_4O_2 . C_4H_3O_2Cl$ und $C_4H_4O_2 . C_8H_6O_6$. Ueber die Constitution dieser sonderbaren Verbindungen fehlen sichere Anhaltspunkte, wie denn überhaupt der Aldehyd in seinem chemischen Verhalten noch vieles Räthselhafte und den gewöhnlichen Anschauungen scheinbar Widersprechendes darbietet.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Aldehyd bildet sich ein Körper, der mit Wasser zusammengebracht in Aethylhydrür und

etal. Acetal: $C_{12}H_{14}O_4$, zerfällt. Diese Verbindung ist ein farbloses, ätherisch riechendes Liquidum von 0,82 specif. Gew. und bei 105° C. siedend. In Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. In Berührung mit Platinmohr und Luft geht es in Aldehyd über: $C_{12}H_{14}O_4 - 2H + 2O = 3(C_4H_4O_2)$. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° C. verwandelt es sich in Essigäther und Aldehyd: $C_{12}H_{14}O_4 + 2(C_4H_4O_4) = 2(C_8H_8O_4) + C_4H_4O_2 + 2HO$.

Acetal bildet sich auch durch Oxydation des Weingeistes im Sauerstoffgase unter Mitwirkung von Platinmohr, als Nebenproduct bei der Oxydation des Weingeistes durch chromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Aldehyd und Behandlung des gechlorten Productes mit Natriumäthylat und endlich bei dem Erwärmen eines Gemisches von Aldehyd und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren.

Acetyl und Alkoholradicale.

Aceton.

Syn. Acetyl-Methylür.

Empirisch	Nach der Typentheorie:
$C_6H_6O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$

ceton. Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits Seite 88 erörtert wurde.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

igenhaften. Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56°C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen, und verhält sich überhaupt dem Aldehyd vielfach analog. Das Aceton ist endlich, ähnlich dem Weingeist, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Harze, Farbstoffe u. a. m.

Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsaures und ameisensaures Kali:

$$C_6H_6O_2 + 2(KO.HO) + 2HO = KO.C_4H_3O_3 + KO, C_2HO_3 + 6H.$$

Bei der Elektrolyse liefert es ebenfalls Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht es unter Aufnahme von 2 H in einen dem Propylalkohol ($C_6H_6O_2 + 2H = C_6H_8O_2$) isomeren

Körper über; durch Oxydationsmittel verwandelt sich derselbe wieder in Aceton. Als Nebenproduct bildet sich dabei ein in Wasser, Alkohol und Aether löslicher krystallisirbarer Körper von der Zusammensetzung $C_{12} H_{12} O_2 + 14$ aq. Man hat ihn Pinakon genannt.

Pinakon.

Bei der Behandlung mit Zinkäthyl liefert das Aceton Phoron und Aethylwasserstoff unter Bildung von Zinkoxydhydrat:

$$3 (C_6 H_6 O_2) + 2 (Zn C_4 H_5) = \underset{\text{Phoron}}{C_{18} H_{14} O_2} + \underset{\text{Aethylwasserstoff}}{2 C_4 H_6} + 2 ZnO, HO$$

Phoron.

Das Phoron, $C_{18}H_{14}O_2$, ist eine ölige Flüssigkeit von starkem Pfeffermünzgeruch, welche bei 110° C. zu sieden beginnt, dabei aber eine partielle Zersetzung erleidet. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether. Specif.-Gew. 0,98.

Dieses Oel bildet sich auch bei der Destillation camphersaurer Salze, und bei der Destillation des Acetons und des Zuckers mit gebranntem Kalk. Seine Constitution ist unbekannt.

Mit Brom verbindet sich das Aceton direct (durch Addition) zu Bromaceton: $C_6 H_6 O_2, Br_2$. Diese Verbindung zersetzt sich aber schon bei mittlerer Temperatur von selbst unter Ausstossung von Bromwasserstoff. Es bilden sich dabei verschiedene Verbindungen der Propionyl- und Acrylreihe. Mit Silberoxyd behandelt geht es zuerst in Propionylbromür, dann in Propionsäure über:

$$\underset{\text{Bromaceton}}{C_6 H_6 O_2, Br_2} + 2 AgO = \underset{\text{Propionylbromür}}{C_6 H_5 O_2, Br} + AgBr + AgO + HO$$

$$\underset{\text{Propionylbromür}}{C_6 H_5 O_2, Br} + AgO + HO = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6 H_6 O_4} + AgBr$$

Man erhält das Aceton durch trockne Destillation der essigsauren Salze.

Das Aceton erhält man durch trockne Destillation der essigsauren Salze, namentlich des Kalk-, Bittererde-, Baryt- oder Bleisalzes, und Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates mit Berücksichtigung des Siedepunktes. Die Bildung des Acetons erfolgt hierbei nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{2 Aeq. essigsaurer Kalk}}{2 (CaO, C_4 H_3 O_3)} = \underset{\text{Aceton}}{C_6 H_6 O_2} + \underset{\text{2 Aeq. kohlensaurer Kalk}}{2 (CaO, CO_2)}$$

Darstellung und Bildung.

Das Aceton bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Zinkmethyl:

$$\underset{\text{Acetylchlorür}}{\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{\left.\begin{matrix} Zn \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aceton}}{\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorzink}}{\left.\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

sodann bei der trocknen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstofffreier Stoffe mehr. Es wird endlich in erheblicher Menge bei der fabrikmässigen Darstellung des Anilins als Nebenproduct gewonnen.

Von einigen Zersetzungsproducten des Acetons wird weiter unten die Rede sein.

Acetyl und Salzbildner.

Acetylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_3O_2, Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Acetylchlorür.

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und 55° C. Siedepunkt. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, reizt zum Husten und Thränen, sinkt im Wasser unter, setzt sich aber damit bald in Essigsäure und Salzsäure um.

Dient zur Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids.

Das Acetylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ C_4\overset{|}{H}_3O_2 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Ferner

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Es entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure: $C_4H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_2, Cl + PCl_3O_2 + HCl$.

Es wird daher bei diesem Processe ausser Chloracetyl noch Phorphoroxychlorid und Salzsäure gebildet.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron dar:

$3(NaO, C_4H_3O_3) + PO_2Cl_3 = C_4H_3O_2, Cl + C_8H_6O_6 + 2\,NaCl + NaO, PO_5$.

Es wird demnach bei dieser Reaction gleichzeitig Essigsäureanhydrid gebildet, und es bleibt Chlornatrium und metaphosphorsaures Natron im Rückstande.

Acetylbromür.

Auch ein Acetylbromür $\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$ ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

Acetyl und Schwefel.

Thiacetsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_3O_2, S, HS$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}S_2$

Thiacetsäure.

Farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Giebt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\}S_2$ in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Man erhält die Thiacetsäure bei der Behandlung des Essigsäurehydrats mit fünffach Schwefel-Phosphor.

Auch das Thiacetsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \end{matrix}\right\} S_2$

und Thiacetsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ C_4 \overset{|}{H}_5 \end{matrix}\right\} S_2$

sind dargestellt.

Acetylsupersulfid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$2(C_4 H_3 O_2).S_4$	$\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \end{matrix}\right\} S_2, S_2$

Acetylsupersulfid.

Wohl ausgebildete, farblose, etwas hepatisch riechende Krystalle, bei + 20° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich in Schwefel und Thiacetsäure. Auch beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Bildung von Thiacetsäure. Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Schwefelsäure.

Das Acetylsupersulfid entsteht bei der Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze:

$$2(C_4 H_3 M O_2 S_2) + 2 J = 2 MJ + 2(C_4 H_3 O_2) S_4.$$

Sulfaldehyd.

Syn. Acetylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4 H_4 S_2$	$\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 S_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Sulfaldehyd

Diese noch wenig studirte Verbindung erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd. Sie kann nach obiger Formel betrachtet werden als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind, und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

Ammoniakderivate des Acetyls.

Acetamid:

$$\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Acetamid.

Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei 79° C. schmelzen, und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist

das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl: Acetonitril, über. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür bildet sich eine Verbindung von Cyanmethyl mit Phosphorchlorür: $C_2N, C_2H_3 . PCl_3$.

Bildung desselben.

Man erhält das Acetamid durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist; — ferner durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in absoluten Eisessig unter guter Abkühlung und nachheriger Destillation, — durch Destillation eines Gemenges von gleichen Aequivalenten essigsauren Natrons und Salmiak; — endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther (mehrere Monate).

Diacetamid.

Auch ein Diacetamid $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}N$

Aethylacetamid.

ein Aethylacetamid $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N$

Aethyldiacetamid.

und ein Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N$ sind dargestellt:

ebenso ein Phenylacetamid, dessen bei den Phenylverbindungen Erwähnung geschehen wird.

Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

In der Essigsäure kann durch Einwirkung von Chlor der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. Man kennt eine

Monochlor- und Trichloressigsäure.

Monochloressigsäure $\left.\begin{matrix} C_4H_2ClO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$ und eine

Trichloressigsäure $\left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

Erstere erhält man ebenso wie letztere durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, und beide sind krystallisirbar und krystallisiren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen.

Durch Kaliumamalgam kann den gechlorten Essigsäuren das Chlor wieder entzogen werden, wobei sie wieder in gewöhnliche Essigsäure übergehen, ebenso auch durch Zink.

Mit Ammoniak setzt sich die Monochloressigsäure in Amidoessigsäure (Glycin) und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. w. u.). Daneben bilden sich aber noch Diglycol- und Triglycolamidsäure. Von allen diesen Verbindungen wird weiter unten die Rede sein.

Monobrom- u. Dibromessigsäure.

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich

Monobromessigsäure $\left.\begin{matrix}C_4 H_2 Br O_2 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

Dibromessigsäure $\left.\begin{matrix}C_4 H Br_2 O_2 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ und

Tribromessigsäure $\left.\begin{matrix}C_4 Br_3 O_2 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

Monobromessigsäure krystallisirt in Rhomboëdern, Dibromessigsäure ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit und Tribromessigsäure bildet erst bei 135° schmelzende und bei 250° siedende Krystalle.

Man erhält sie durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Die Monobromessigsäure mit Ammoniak behandelt, giebt Glycin und Bromammonium (s. unten).

Auch Mono- und Dijodessigsäure

$\left.\begin{matrix}C_4 H_2 J O_2 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ $\left.\begin{matrix}C_4 H J_2 O_2 \\ H\end{matrix}\right\} O_2$

sind dargestellt. Sie sind beide krystallisirbar, und bilden sich nicht bei der directen Einwirkung von Jod auf Essigsäure, sondern bei der Behandlung von Mono- und Dibromessigäther mit Jodkalium.

Chloral oder Trichloraldehyd.

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf absoluten Alkohol, auf Aldehyd, auf Stärke und Zucker bildet sich eine chlorhaltige Substanz, das Chloral, welche als

Trichloraldehyd $\left.\begin{matrix}C_4 Cl_3 O_2 \\ H\end{matrix}\right\}$ betrachtet werden kann, es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem, die Nerven angreifenden Geruch und caustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und 94° C. Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat: $C_4 Cl_3 H O_2, 2 HO$. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180° C. wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

Salpetersäure verwandelt das Trichloraldehyd in Trichloressigsäure, Kali in ameisensaures Kali und Chloroform.

Bromal.

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Zweifach gechlortes Aceton $\left.\begin{matrix}C_4 H Cl_2 O_2 \\ C_2 H_3\end{matrix}\right\}$

Pentachloraceton $\left.\begin{matrix}C_4 H Cl_2 O_2 \\ C_2 Cl_3\end{matrix}\right\}$

Perchloraceton $\left.\begin{matrix}C_4 Cl_3 O_2 \\ C_2 Cl_3\end{matrix}\right\}$

Diese beiden letzteren bilden sich aber nicht durch Einwirkung von Chlor auf Aceton, sondern bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Catechusäure, Salicylsäure, Albumin u. a.

Trichloracetylchlorür.

Dreifach gechlortes Acetylchlorür (Trichloracetylchlorür) $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{C}l_3 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ entsteht beim Erhitzen der gechlorten Aethyläther.

Trichloracetamid und -Phosphid.

Endlich sind ein

Trichloracetamid $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{C}l_3 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

und ein

Trichloracetylphosphi $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{|}{C}l_3 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$

dargestellt.

Derivate des Acetons unter der Einwirkung der Schwefelsäure.

Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so geht es zuerst in einen Mesityloxyd genannten Körper von der Formel $C_6 H_5 O$ oder $C_{12} H_{10} O_2$ über, allmählich aber wird dem Aceton sämmtlicher Sauerstoff entzogen, und es ist in einen Kohlenwasserstoff, das Mesitylen oder Mesitylol, verwandelt.

Mesityloxyd und Mesitylol.

Das Mesitylol $C_{18} H_{12}$ ist eine farblose, leichte, bei 102°C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Seine Bildung aus dem Aceton erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,(C_6 H_6 O_2) = \underset{\text{Mesitylol}}{C_{18} H_{12}} + 6\,HO$$

$(C_6 H_6 O_2)$ = Aceton

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure entstehen aus dem Mesitylol mehrere Substitutionsproducte, worunter die nitrirten eine besondere Erwähnung verdienen.

Di- und Trinitromesitylol.

Das Dinitromesitylol $C_{18} H_{10} \widehat{\cdot\, 2} NO_4$

und das

Trinitromesitylol $C_{18} H_9 \widehat{\cdot\, 3} NO_4$

gehen nämlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in

Nitromesidin.

Nitromesidin $C_{18} H_{12} N_2 O_4$ über, eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die mit Säuren Salze bildet. Die Einwirkung geschieht bei der Anwendung von Dinitromesitylol nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Dinitromesitylol}}{C_{18} H_{10} N_2 O_8} + 6\,HS = \underset{\text{Nitromesidin}}{C_{18} H_{12} N_2 O_4} + 4\,HO + 6\,S$$

Propionyl.

$$C_6 \overset{|}{H}_5 O_2$$

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

Propionylsäure.

Syn. Propionsäure, Metacetonsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6 H_5 O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138° bis 140° C. siedet, und bei 25° C. ein specifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden. *Propionsäure.*

Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen Gliedern der flüchtigen Fettsäuren, bei der Oxydation und der Gährung des Glycerins unter Vermittlung von Hefe, bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen, beim Schmelzen von Angelicasäure mit Kalihydrat, bei der Behandlung von Propylaldehyd, Propionon und Metaceton mit Oxydationsmitteln, bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Gummi, Stärke und Mannit, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat, (vgl. S. 211), bei der Behandlung von Acrylsäure mit Natriumamalgam ($C_6 H_4 O_4 + 2 H = C_6 H_6 O_4$), eine Bildungsweise, welche den Zusammenhang der Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{n-2} O_4$ mit den Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ constatirt, bei der Behandlung von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure $C_6 H_6 O_6 + 2 HJ = C_6 H_6 O_4 + 2 HO + 2 J$, der Aethylmilchsäure mit Jodwasserstoffsäure — und endlich auch noch auf mehrfache andere Weise, immer aber gemengt mit anderen Säuren der Reihe, welche die Propionsäure begleiten. *Bildung.*

Rein erhält man sie durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe, das Nitril der Propionsäure, unter Aufnahme von 4 Aequivalenten Wasser in propionsaures Ammoniak verwandelt wird: *Darstellung.*

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_6 H_5 N} + 4 HO = \underset{\text{Propionsaures Ammoniumoxyd}}{C_6 H_5 O_3, NH_4 O}$$

während andererseits das propionsaure Ammoniumoxyd durch wasserentziehende Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, in Propionitril oder Cyanäthyl verwandelt wird:

$$\underset{\text{Propionsaures Ammoniumoxyd}}{C_6 H_5 O_3, NH_4 O} = C_6 H_9 NO_4 - 4 HO = \underset{\text{Cyanäthyl}}{C_6 H_5 N} = C_2 N, C_4 H_5$$

Darstellung durch Synthese, aus Kohlensäure und Aethylnatrium.

Theoretisch interessant ist die Gewinnung der Propionsäure auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Aethyl auf Kohlensäure. Man erhitzt zu diesem Behufe Aethylnatrium im Kohlensäuregasstrome, wobei es vollständig in propionsaures Natron verwandelt wird:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} + C_2 O_4 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5, C_2 O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylnatrium — Propionsaures Natron

Durch diese Reaction gewinnt die Ansicht, wonach die hierher gehörigen Säureradicale aus Alkoholradicalen und Carbonyl $C_2 O_2$ gepaarte Radicale wären, Berechtigung, ebenso der Name **Aethylcarbonsäure** für Propionsäure, welcher dieses Verhältniss ausdrückt.

Propionsaure Salze.

Dieselben zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$$

Propionsaure Salze.

sind krystallisirbar, und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde oder seinem kohlensauren Salze dargestellt.

Der **propionsaure Baryt** krystallisirt in rhombischen Säulen mit 1 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser löslich.

Das **propionsaure Silberoxyd** bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Propionyl.

Zusammengesetzte Aether des Propionyls.

Propionsaures Aethyl.

Propionsaures Aethyl $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ ölartiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.

Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten. Durch wässeriges Ammoniak wird dieser Ester nach längerer Zeit in Propiamid verwandelt.

Propionsaures Amyl $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$ nach Ananas riechende, in Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit.

Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem und propionsaurem Kali erhalten.

Propionsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie: $C_6 H_5 O_2 . O$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_6 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm riechende Flüssigkeit, bei 165° C. siedend. Propionsäureanhydrid.

Entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorür oder von Phosphoroxychlorid auf propionsaures Natron:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_6 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Propionylhydrür, Propylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie: $C_6 H_5 O_2 , H$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Der Aldehyd der Propionsäure soll sich unter den Oxydationsproducten der eiweissartigen Körper oder Albuminate unter der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure finden. Er ist noch sehr wenig studirt, so wie er bisher auf obige Weise gewonnen wurde, stellt er eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei etwa 55° C. siedet, und an der Luft, namentlich in Berührung mit Platinschwarz, unter Sauerstoffaufnahme in Propionsäure übergeht, und sich auch in den übrigen Punkten den Aldehyden analog verhält. Nach neueren Versuchen scheint es aber, dass der als Propylaldehyd angenommene Körper Aceton gewesen sei. Propylaldehyd.

Das bei der trocknen Destillation einiger propionsaurer Salze neben Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer, vielleicht auch nur eine Modification desselben. Propylal.

Propionon.

Syn. Propion, Propionylketon, Propionyläthylür.

Empirisch: $C_{10} H_{10} O_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\}$

Das Keton der Propionsäure wird bei der trocknen Destillation von propionsaurem Baryt als eine bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist, und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen. Propionon.

Das

Propionylchlorür.

Propionylchlorür $\left.\begin{matrix}C_6\overset{|}{H}_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ ist noch wenig gekannt, ebenso das

Propionylamid.

Propionylamid $\left.\begin{matrix}C_6\overset{|}{H}_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Man erhält letztere Verbindung durch langandauernde Einwirkung von Ammoniak auf propionsaures Aethyl, wobei dieses sich in eine blätterig krystallinische, unter 100° C. schmelzende, und wenig über 100° C. sublimirende Masse: eben das Propionylamid, verwandelt. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es in Propionitril oder Cyanäthyl.

Substitutionsderivate der Propionylreihe.

Von Substitutionsderivaten der Propionylreihe ist eine

Nitropropionsäure $\left.\begin{matrix}C_6\overset{|}{\widehat{H_4(NO_4)}}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ eine

Chlorpropionsäure $\left.\begin{matrix}C_6(\overset{|}{\widehat{H_4Cl}})O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und

Mono- und Dibrompropionsäure $\left.\begin{matrix}C_6\overset{\perp}{\widehat{H_4Br}}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}C_6H_3\overset{\perp}{\widehat{Br_2}}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

dargestellt.

Die Monopropionsäure verwandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in **Milchsäure**

$$C_6H_5BrO_4 + 2\,AgO = C_6H_5AgO_6 + AgBr.$$

Ausserdem kennt man die **Jodpropionsäure** $\left.\begin{matrix}C_6\overset{|}{\widehat{H_4J}}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Diese Säure erhält man durch Behandlung von Glycerinsäure mit Jodphosphor (vergl. weiter unten), und ihre Salze zerfallen beim Sieden ihrer Lösungen in Jodmetall, und eine neue Säure: **Hydracrylsäure**: $C_{24}H_{22}O_{22}$ nach der Gleichung: $4\,(C_6H_5JO_4) + 6\,HO = C_{24}H_{22}O_{22} + 4\,HJ$. Das Bleisalz dieser Säure bis auf 300° erhitzt liefert **Acrylsäure**: $C_{24}H_{22}O_{22} = 4\,(C_6H_4O_4) + 6\,HO$.

Butyryl.

$C_8\overset{|}{H}_7O_2$

Von den Verbindungen dieses Säureradicals erwähnen wir folgende:

Butyrylsäure.

Syn. **Buttersäure.**

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_7O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{|}{H}_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Buttersäure.

Die Buttersäure ist eine ölartige, farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gew. und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als

Dampf brennbar, wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden.

Durch andauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in die ihr entsprechende zweibasische Säure: **Bernsteinsäure**, verwandelt:

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_8 H_8 O_4} + 6\,O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8} + 2\,HO$$

Auch durch übermangansaures Kali wird buttersaurer Kalk oxydirt und liefert Bernsteinsäure und Essigsäure.

Bildung und Vorkommen. Die Buttersäure ist als Bestandtheil des thierischen Organismus theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweisse, zuweilen in den Magencontentis, und in dem übelriechenden Safte, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird, und an Basen gebunden, hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes und der *Gingko biloba*, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen, und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trocknen Destillation des Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, bei der Fäulniss dieser Stoffe, sowie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und auf andere Weise mehr.

Darstellung. In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstossen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren lässt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

Buttersäuregährung. In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

2 Aeq.	Milchsäure	$C_{12} H_{12} O_{12}$
		geben:
1 „	Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$
4 „	Kohlensäure	$C_4 \quad O_8$
4 „	Wasserstoff	H_4
		$C_{12} H_{12} O_{12}$

Buttersaure Salze.

Buttersaure Salze.

Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trocknem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Buttersaurer Baryt.

Der buttersaure Baryt $\left.\begin{matrix}C_8\overset{|}{H}_7O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ krystallisirt mit 2 oder 4 Aequivalenten Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silberoxyd.

Das buttersaure Silberoxyd $\left.\begin{matrix}C_8\overset{|}{H}_7O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$ stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Butteressigsäure.

Buttersaure und essigsaure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Aequivalenten zu den butteressigsauren Salzen, die den propionsauren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Ester des Butyryls.

Zusammengesetzte Aether des Butyryls.

Buttersaures Methyl $\left.\begin{matrix}C_8\overset{|}{H}_7O_2\\C_2\overset{|}{H}_3\end{matrix}\right\}O_2$

Buttersaures Methyl.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem angenehmen Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt, und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Buttersaures Aethyl $\left.\begin{matrix}C_8\overset{|}{H}_7O_2\\C_4\overset{|}{H}_5\end{matrix}\right\}O_2$. Buttersaures Aethyloxyd, Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Buttersaures Aethyl.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gew. und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süss und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über.

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen

Rums. Unter dem Namen **Ananas-Oel** (*pine apple oil*) kommt in neuerer Zeit eine **Essenz** in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter **Buttersäureäther** ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren, und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale* angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl, *pine apple oil* des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab, und wird durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung

Buttersaures Amyl $\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$ ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176°C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_7 O_2 . O$	$\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_8 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Das Buttersäureanhydrid erhält man sehr leicht bei der Behandlung von buttersaurem Kali mit Butyrylchlorür:

Buttersäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_8 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

als eine farblose, bei 190°C. siedende Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew. Riecht nicht wie Buttersäure, mehr ätherartig, und schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmählich darin auf.

Butyrylhydrür.

Syn. Butyraldehyd.

Nach der Radicaltheorie	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_7 O_2 H$	$\left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 68° bis 76°C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alko-

Butyraldehyd.

hol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyraldehyd-Ammoniak.

Butyraldehyd-Ammoniak: $C_8H_8O_2 . NH_3 + 10$ aq., das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt, und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure neben vielen anderen Producten gewonnen, und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd.

Bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere

Butyral.

Butyral. Es verhält sich vollkommen wie ein Aldehyd, und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedepunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Butyron.

Syn. Butyryl-Keton, Butyryl-Propylür.

Empirisch: $C_{14}H_{14}O_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H_7}O_2 \\ C_6\underset{|}{H_7} \end{matrix}\right\}$

Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 144° C. siedend, von 0,83 specif. Gew. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch, in Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Durch Salpetersäure wird es in Nitropropionsäure verwandelt. Chlor giebt damit mehrere Substitutionsproducte.

Gemischte Acetone.

Man erhält das Butyron bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen: Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trocknen Destillation des buttersauren Kalks neben

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H_7}O_2 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\}$ Butyron noch $\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H_7}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ Methylbutyron und $\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H_7}O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$ Butylbutyron

Butyrylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_8H_7O_2Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H_7}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Butyrylchlorür.

Erhält man durch Destillation von Phosphoroxychlorid oder Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron:

$$3\,(NaO, C_8H_7O_3) + PCl_3O_2 = 3\,(C_8H_7O_2, Cl) + 3\,NaO, PO_5$$

als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95°C. siedet, und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der wasserfreien Buttersäure.

Thiobutyrylsäure.

Syn. Schwefelbuttersäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_7O_2S, HS$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$

Farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, bei etwa 130°C. siedend. Löst ebenso wie die Thiacetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich. Giebt mit Metallen die thiobutyrylsauren Salze.

Thiobutyrylsäure.

Das thiobutyrylsaure Blei: $\left.\begin{matrix}C_8H_7H_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$, ist in Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen.

Die Thiobutyrylsäure wird analog der Thiacetsäure durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Buttersäurehydrat erhalten.

Butyramid.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Farblose Krystallblätter von süssem, hintennach bitterlichem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115° C., und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt:

Butyramid.

$$C_8H_9NO_2 - 2HO = C_8H_7N = C_6H_7 . C_2N,$$

Phosphorchlorid giebt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Das Butyramid giebt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere brom- und chlorhaltige dargestellt. So

Substitutionsderivate des Butyryls.

Dichlorbuttersäure	und Tetrachlorbuttersäure
$\left.\begin{matrix}C_8H_5Cl_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_3Cl_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Monobrom-	und Dibrombuttersäure
$\left.\begin{matrix}C_8H_6BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_5Br_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Chlorbutyral	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_8H_6}ClO_2 \\ H \end{matrix}\right\}$
Dichlorbutyral	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_8H_5}Cl_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$
Tetrachlorbutyral	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_8H_3}Cl_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Monobrombuttersäure mit Silberoxyd behandelt giebt Butilactinsäure oder eine damit isomere Säure (Oxybuttersäure), — mit Ammoniak gekocht Amidobuttersäure (Butalanin). Diese beiden Umsetzungen erläutern nachstehende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_8H_7BrO_4} + 2\,AgO = \underset{\text{Oxybuttersaures Silberoxyd}}{C_8H_7AgO_6} + AgBr$$

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_8H_7BrO_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Butalanin}}{C_8H_9NO_4} + NH_4Br$$

Valeryl.

$$C_{10}\overset{\prime}{H_9}O_2.$$

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_9O_2.O,HO$	$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{\prime}{H_9}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei 175° C., und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich 30 Thle. Wasser zur Auflösung, und mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 2 Aequivalente Wasser ausser ihrem eigentlichen Hydratwasser, und besitzt daher die Formel $C_{10}H_{10}O_4 + 2HO$. Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

Die Valeriansäure löst Campher und Harze auf.

Vorkommen und Bildung.

Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel: *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps*,

und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol eigenthümliche entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwr den der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise.

Darstellung.

Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie Baldriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere, und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Die Bildung der Valeriansäure aus Amylalkohol versinnlicht nachstehendes Schema:

$$\begin{array}{ll} & C_{10}H_{12}O_2 = \text{Amylalkohol} \\ \text{minus} & \underline{\quad H_2 \quad} \\ & C_{10}H_{10}O_2 = \text{Valeraldehyd} \\ \text{plus} & \underline{\quad O_2 \quad} \\ & C_{10}H_{10}O_4 = \text{Valeriansäure.} \end{array}$$

Valeriansaure Salze.

Valeriansaure Salze.

Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich, und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Baldriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen oder ihrer kohlensauren Verbindungen mit freier Valeriansäure oder durch doppelte Zersetzung. Ihre allgemeine Formel ist $\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$

Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaurer Baryt $\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen, und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaures Zinkoxyd. Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.

Valeriansaures Zinkoxyd $\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$ krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an, und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell, und wird als Heilmittel angewendet.

Valeriansaures Silberoxyd.

Valeriansaures Silberoxyd $\left.\begin{matrix}C_{10}\overset{\prime}{H}_9O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd.

als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Ester des Amyls.

Zusammengesetzte Aether des Valeryls.

Erwähnenswerth sind:

Valeriansaures Methyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$, farblose, bei 116° C. siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

Valeriansaures Aethyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Obst- und baldrianartig riechende Flüssigkeit, bei 133° C. siedend. Wird durch concentrirtes Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl (*apple-oil*) in den Handel.

Valeriansaures Amyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$, valeriansaures Amyloxyd, Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Valeriansäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_9O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Valeriansäure-Anhydrid.

Wird wie die Anhydride der vorigen Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf valeriansaures Natron dargestellt, und ist ein nach Aepfeln riechendes bewegliches Liquidum, welches leichter als Wasser, sich anfangs damit nicht mischt, sich damit aber allmählich in Valeriansäure verwandelt. Es siedet bei 215° C. sich partiell zersetzend.

Valerylhydrür.

Syn. Valeraldehyd, Valeral.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$C_{10}H_9O_2, H$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Valeraldehyd.

Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gew., unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether

in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über; mit Natriumamalgam zusammengebracht verwandelt er sich umgekehrt in Amylalkohol: $C_{10}H_{10}O_2 + 2H = C_{10}H_{12}O_2$; mit kaustischem Kalk erhitzt liefert er Amylalkohol und Valeriansäure, nach der Formelgleichung: $2(C_{10}H_{10}O_2) + 2HO = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{12}O_2$. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber. Mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak: $C_{10}H_{10}O_2, NH_3, + 14$ aq., mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende in Wasser lösliche Doppelverbindungen.

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, werwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, bei der trocknen Destillation einiger valeriansauren Salze und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyl als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlensaures Natron zersetzt.

Valeron.

Syn. Valeryl-Keton, Valeryl-Butylür.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_{18}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$

Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C., und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

Wird neben Valeral bei der trocknen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.

Valerylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_9O_2, Cl$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Valerylchlorür.

Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt, und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird.

Valeramid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{I}{H}_9O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Valeramid.

Glänzende, weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitril oder Butylcyanür über:

$$C_{10}H_{11}NO_2 - 2\,HO = C_{10}H_9N = C_8H_9, C_2N$$

Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

Substitutionsderivate der Valerylreihe.

Von Substitutionsproducten der Valerylreihe sind ausser den nachstehenden:

Trichlorvaleriansäure	$C_{10}H_7Cl_3O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{I}{H_6Cl_3}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
Tetrachlorvaleriansäure	$C_{10}H_6Cl_4O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{I}{H_5Cl_4}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
Monobromvaleriansäure	$C_{10}H_9BrO_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{I}{H_8Br}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
Nitrovaleriansäure	$C_{10}H_9(NO_4)O_4$	$= \left.\begin{matrix} C_{10}\overset{I}{H_8(NO_4)}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

weitere nicht dargestellt.

Die Monobromvaleriansäure soll mit Ammoniak Amidovaleriansäure (Valalanin) geben. Die Umsetzung wäre der der Monobrombuttersäure in Amidobuttersäure (vergl. S. 246) völlig analog.

Capronyl.

$$C_{12}\overset{I}{H}_{11}O_2.$$

Von diesem Radicale kennt man bisher nur die Säure, das Anhydrid, das Keton und die Amidosäure.

Capronylsäure.

Syn. Capronsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
$C_{12}H_{11}O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{I}{H_{11}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Capronsäure.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, von 0,922 specif. Gewicht und 202° C. Siedepunkt.

Besitzt einen brennenden Geschmack, schwimmt auf Wasser, ist darin nur schwer löslich, löst sich aber in Alkohol in jedem Verhältnisse.

Die Capronsäure ist neben anderen Säuren der Reihe in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl, der Wurzel von *Arnica montana* und im Limburger Käse. Auch im faulen Brunnenwasser ist sie aufgefunden.

Vorkommen und Bildung.

Die Capronsäure bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch wahrscheinlich bei der Fäulniss derselben, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und jener des Oenanthaldehyds und der Oenanthylsäure. Sie wird endlich auch bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erzeugt, was eine vortheilhafte Methode ihrer Darstellung ist:

$$\underset{\text{Cyanamyl}}{C_{12}H_{11}N} + 4\,HO = \underset{\text{Capronsäure}}{C_{12}H_{12}O_4} + NH_3$$

Das Cyanamyl ist nämlich als das Nitril der Capronsäure, als Capronitril d. h. als capronsaures Ammoniumoxyd minus 4 Aeq. Wasser zu betrachten. Indem daher das Cyanamyl bei der Behandlung mit Kali 4 Aeq. HO aufnimmt, verwandelt es sich wieder in Capronsäure und Ammoniak, oder capronsaures Ammoniumoxyd.

Es ist aber bemerkenswerth, dass die aus Cyanamyl oder Capronitril dargestellte Capronsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts dreht, während die aus Cocosnussöl dargestellte optisch unwirksam ist.

Capronsaure Salze.

Die Capronsäure bildet Salze von der allgemeinen Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{|}{H}_{11}O_2\\ M\end{matrix}\right\}O_2$, welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, und meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind.

Capronsaure Salze.

Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern.

Zusammengesetzte Aether des Capronyls.

Ester des Capronyls.

Capronsaures Methyl $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{|}{H}_{11}O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$

Capronsaures Methyl, Aethyl und Amyl.

Bei 150° C. siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.

Capronsaures Aethyl $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{|}{H}_{11}O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Dem Buttersäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 162° C. siedend.

Diese beiden Esterarten werden durch Destillation von Capronsäure oder capronsauren Salzen mit Methyl- und Aethylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Capronsaures Amyl $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{|}{H}_{11}O_2\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Farblose, bei 211° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Wird als secundäres Zersetzungs- und Nebenproduct beim Kochen des Cyanamyls mit Kali erhalten.

Capronsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_{11}O_2 . O$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 \\ C_{12}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Capronsäure-Anhydrid.

Wird analog den übrigen Anhydriden aus capronsaurem Natron und Phosphoroxychlorid dargestellt, und ist eine vollkommen neutrale, nach Cocosnussöl riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, sich damit aber sehr bald in Capronsäure verwandelt, und daher sauer wird.

Capron.

Syn. Capronyl-Keton, Capronyl-Amylür.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{22}H_{22}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$

Capron.

Farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, und bei 165° C. siedend. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zersetzt.

Wird bei der trocknen Destillation des capronsauren Baryts erhalten. Wahrscheinlich bildet sich dabei auch **Capronal** (Capronylaldehyd).

Oenanthyl.

$C_{14}H_{13}O_2$.

Von diesem Säureradicale ist der Aldehyd, die Säure, das Anhydrid, das Keton und das Amid dargestellt.

Oenanthylsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{13}O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Oenanthylsäure.

Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei 212° C., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich. Mit Baryt erhitzt, liefert sie Caproylwasserstoff (Hexylwasserstoff) $C_{12}H_{14}$.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthaldehyds, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses, und verschiedener

Fette mittelst Salpetersäure und beim Schmelzen von Sebacylsäure mit Kalihydrat.

Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol. Gleiche Aequivalente önanthylsaurer und essigsaurer Kalk geben bei der Destillation Methylönanthon: $C_{16}H_{16}O_2$. Die trocknen Salze werden von Wasser schwierig benetzt. Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

Oenanthylsäure-Salze.

Oenanthylsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, zu erwähnen, den man erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und dann destillirt. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

Oenanthylsaures Aethyl.

Oenanthylsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{13}O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ C_{14}H_{13}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Wird wie die Anhydride der ganzen Reihe durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf önanthylsaures Natron als eine ölige, in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten.

Oenanthylsäure-Anhydrid.

Oenanthylhydrür.

Syn. Oenanthaldehyd, Oenanthal, Oenanthol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{13}O_2, H$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gew., aromatischem Geruch, anfangs süsslichem, hinterher scharfem Geschmack. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; in der Kälte erstarrt das Oenanthal krystallinisch und siedet bei 156°C. An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthylsäure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus. Mit Ammoniak, sowie mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Aetzkalk destillirt verhält es sich dem Valeraldehyd vollkommen analog; es liefert nämlich Oenanthylalko-

Oenanthaldehyd.

hol und Oenanthylsäure neben mehreren secundären Producten, worunter Oenanthon $C_{26}H_{26}O_2$.

Der Oenanthaldehyd wird neben anderen Producten bei der trocknen Destillation des Ricinusöls erhalten.

Zur Reindarstellung desselben wird das saure schwefligsaure Oenanthal-Natron dargestellt und durch kohlensaures Natron zersetzt.

Oenanthon.

Syn. Oenanthyl-Keton, Oenanthyl-Caproylür, Oenanthaceton.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{26}H_{26}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$

Oenanthon.

Krystallisirt in farblosen grossen Blättern, bei + 30° schmelzend, und bei 254° bis 255° siedend. Specif. Gew. 0,825. Löslich in Weingeist.

Das Oenanthon bildet sich bei der trocknen Destillation des önanthylsauren Kalks und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct.

Auch ein gemischtes Keton, das

Methylönanthon $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ ist dargestellt.

Methylönanthon.

Farblose, bewegliche, bei 172° C. siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Man erhält es bei der Destillation des Ricinusöls mit Aetznatron als Nebenproduct, ausserdem bei der Destillation eines Gemenges von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk.

Oenanthylamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Oenanthylamid.

Erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Oenanthylsäureanhydrid in perlmutterglänzenden, in siedendem Wasser löslichen Blättchen, die bei 95° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren.

Capryl.

$$C_{16}H_{15}O_2.$$

Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

Caprylsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_{15}O_2 . O,HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{15}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Oelige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit von 0,90 specif. Gew., bei + 9° in Nadeln erstarrend, bei + 13° C. schmelzend, bei 238° C.

siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Caprylsaure Salze

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser.

Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Sie bedürfen 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

und Aetherarten.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capryls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas.

Caprylsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:

$$C_{16}H_{15}O_2 . O$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_{15}O_2 \\ C_{16}\overset{|}{H}_{15}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Caprylsäure-Anhydrid.

wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. — Oelige, widerlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung siedend, bei starker Abkühlung fest werdend. Mit Wasser kann dieses Anhydrid gekocht werden, ohne in Caprylsäure überzugehen, an feuchter Luft dagegen oder in Berührung mit Alkalien findet dieser Uebergang statt.

Caprylon.

Syn. Caprylketon.

Empirisch:

$$C_{30}H_{30}O_2$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_{15}O_2 \\ C_{14}\overset{|}{H}_{15} \end{matrix}\right\}$$

Caprylon.

wird durch trockne Destillation des caprylsauren Baryts mit Kalkhydrat erhalten. Feste, wachsähnliche, krystallinische Masse, geschmack- und nahezu geruchlos. Unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 40° C., erstarrt bei 38°C. in Krystallblättern und siedet bei 178° C.

Pelargonyl.

$C_{18}H_{17}O_2$.

Auch von diesem Radical sind nur wenige Verbindungen dargestellt, nämlich:

Pelargonylsäure.

Syn. Pelargonsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_{17}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Pelargonsäure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Vorkommen.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel" bekannten Pflanze aus der Familie der Geraniaceae, enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Pelargonsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_{17}O_2.O$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\C_{18}H_{17}O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Pelargonsäure-Anhydrid.

wird wie die übrigen Anhydride der Reihe dargestellt, und verhält sich dem Caprylsäure-Anhydrid sehr ähnlich.

Pelargon.

Syn. Pelargyl-Keton.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{34}H_{34}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$

Pelargon.

wird bei der trocknen Destillation des pelargonsauren Baryts als krystallinische Masse erhalten, welche aus Aether umkrystallisirt, grosse glänzende Krystallblätter darstellt.

Pelargonylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{18}H_{17}O_2, Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{17}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Pelargonylchlorür. An der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei 220° C. siedend, und mit Alkohol in pelargonsaures Aethyl sich verwandelnd. Wird durch Behandlung von Pelargonsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

Caprinyl.

$C_{20}H_{19}O_2$.

Von den Verbindungen dieses Radicals sind bis jetzt nur wenige dargestellt, nämlich:

Caprinylsäure.

Syn. Caprinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{20}H_{19}O_2 . O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Caprinsäure. Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 29,5°C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 264° C., wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen und Bildung. Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöles, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweinbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins und des Weinfuselöls. Sie bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Caprinsaure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Der Caprinsäure-Aethyläther ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0,862 specif. Gewicht.

Methyl-Caprinon.

Syn. Caprinyl-Methylür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{20}H_{19}O_2, C_2H_3$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{19}O_2 \\ C_2\overset{|}{H}_3 \end{matrix}\right\}$

Methyl-Caprinon.

Dieses gemischte Keton bildet den Hauptbestandtheil des **flüchtigen Rautenöls**, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird.

Rautenöl. *Oleum Rutae.*

Das gereinigte Rautenöl ist eine schwach aber angenehm nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei — 2° C. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, und bei 228° C. siedet es.

Es vereinigt sich mit doppelt schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen, aber nicht mit Ammoniak. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und Capryl- und Capronsäure auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

Caprinamid

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{19}O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Caprinamid.

wird durch Einwirkung von Ammoniak auf caprinsaures Aethyl in silberglänzenden, unter 100° C. schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen erhalten.

b. Eigentliche fette Säuren.

Lauryl

$$C_{24}\overset{|}{H}_{23}O_2$$

ist das Radical der

Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{24}H_{23}O_2 . O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{24}\overset{|}{H}_{23}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Laurinsäure.

Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der **festen fetten Säuren**, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 208 aufgezählt sind.

Die Laurin- oder Laurostearinsäure bildet schuppig krystallinische Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

Das laurinsäure Aethyl: $\left.\begin{matrix} C_{24}\dot{H}_{23}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Axin*, einer auf Schinus-Arten in Mexico lebenden Coccusart (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Axin* in Mexico benutzt), des Dikabrotes (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), — des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Wallraths.

Lauron.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{46}H_{46}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{24}\dot{H}_{23}O_2 \\ C_{22}\dot{H}_{23} \end{matrix}\right\}$

Lauron.

Wird durch trockne Destillation des laurinsauren Kalks in Gestalt von glänzenden, bei 66° C. schmelzenden, in Weingeist löslichen Blättchen erhalten.

Myristyl.

$C_{28}\dot{H}_{27}O_2$.

Von diesem Radical sind die Säure, das Anhydrid und das Keton bekannt.

Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{28}H_{27}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{28}\dot{H}_{27}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° bis 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsauren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix} C_{28}\overset{|}{H}_{27}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$, auf analoge Weise wie das laurinsaure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind.

Vorkommen. Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. S. 259) und im Fett der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern.

Myriston.

Empirisch:	Nach der Typentheorie:
$C_{54}H_{54}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{28}\overset{|}{H}_{27}O_2 \\ C_{26}H_{27} \end{matrix}\right\}O_2$

Myriston. Wird aus myristinsaurem Kalk bei der trocknen Destillation desselben in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden, geruchlosen Blättchen erhalten.

Das Anhydrid der Myristinsäure wird in ähnlicher Weise wie die Anhydride überhaupt dargestellt. Seine Eigenschaften weichen von denen der Säure wenig ab.

Palmityl.

$$C_{32}\overset{|}{H}_{31}O_2.$$

Von diesem Radicale sind die Säure, der Aldehyd und das Keton bekannt.

Palmitylsäure.

Syn. Palmitinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{31}O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{32}\overset{|}{H}_{31}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Palmitinsäure. Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei 62° C., und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber

durch einen Ueberschuss von Wasser in Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Palmitinsäure-Cetyläther ist der Hauptbestandtheil des Wallrathes.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsaure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt. Das palmitinsaure Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther: $\left.\begin{matrix} C_{32}\overset{I}{H}_{31}O_2 \\ C_{32}\overset{I}{H}_{33} \end{matrix}\right\} O_2$, ist der Hauptbestandtheil des Wallrathes *Sperma Ceti*, *Cetaceum*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Wallraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Derselbe, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsaures Kali und Cetylalkohol.

Vorkommen der Palmitinsäure.

Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, und namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefetts, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Früchten von *Avoira Elaïs* oder *Elaïs Guineensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallraths, und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die in älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

Palmitylhydrür.

Syn. Palmitylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{31}O_2, H$	$\left.\begin{matrix} C_{32}\overset{I}{H}_{31}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Palmitylaldehyd.

Weisse, bei 52°C. schmelzende, bei 50°C. wieder erstarrende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse. Wird durch Behandlung des Cetylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt.

Palmiton.

Empirisch:	Nach der Typentheorie.
$C_{62}H_{62}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{31}O_2 \\ C_{30}H_{31} \end{matrix}\right\}$

Palmiton.

Kleine farblose Blättchen, in Weingeist löslich. Wird wie die übrigen Ketone durch trockne Destillation des palmitinsauren Kalks dargestellt.

Stearyl.

$C_{36}H_{35}O_2$.

Von den Verbindungen dieses Säureradicals kennt man bis jetzt genauer nur die

Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{36}H_{35}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{36}H_{35}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Stearinsäure.

Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Die Stearinsäure schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk giebt sie das wenig studirte Stearon.

Stearinsaure Salze.

Von den stearinsauren Salzen sind nur die stearinsauren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen, und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsauren Alkalien. Die stearinsauren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Aether der Stearinsäure.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem

thierischen Fette, und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwendung zu den Stearinkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearinkerzenfabrikation.

In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halbfeste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz giebt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Verfahren, das in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig ist.

Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Hyänyl.

$C_{50}\overset{I}{H}_{49}O_2$.

Das Radical der

Hyänylsäure.

Syn. Hyänasäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{50}H_{49}O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{50}\overset{I}{H}_{49}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Hyänasäure.

Weisse, krystallinische, wachsartige Masse, bei 77° schmelzend, vorher wachsartig weich werdend, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Körnern ab.

Ihre Salze verhalten sich denen der vorigen und der nächstfolgenden Säure ähnlich. Die Alkalisalze bilden feste Seifen.

Die Hyänasäure ist als Glycerid neben Palmitin- und Oelsäure in dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne *(Hyäna striata)*, welcher eine butterartige Fettmasse darstellt, enthalten, und wird nach Verseifung dieses Fettes von Oel- und Palmitinsäure durch partielle Fällung mit Bleizucker getrennt.

Cerotyl.

$C_{54}H_{53}O_2$.

Ist das Radical der

Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{54}H_{53}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Cerotinsäure

Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte.

ein Bestandtheil des Bienenwachses.

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk: $C_{54}H_{56}O_2 + KO, HO = C_{54}H_{53}KO_4 + 4H$.

Melissyl.

$C_{60}H_{59}O_2$.

Das letzte Glied der Reihe ist das Radical der

Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{60}H_{59}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{60}H_{59}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Melissinsäure.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachse gewonnen,

in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyläther, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei 88° C.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea*, und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa pterygosperma* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{40}H_{40}O_4$, die der Behensäure $C_{44}H_{44}O_4$.

Allgemeiner Weg zur Trennung der fetten Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde, und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niedererem Aequivalent enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale $C_n H_{n+1}$ und der correspondirenden Säureradicale $C_n H_{n-1} O_2$ bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnung der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gar nicht aufgefundener Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Hauptglieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.

Alkohol-radicale	Alkohol	Aether	Chlorür	Hydrür	Sulfür	Mercaptan	Aminbas[e]
Methylreihe	$C_2H_4O_2$	$C_4H_6O_2$	C_2H_3Cl	C_2H_4	$C_4H_6S_2$	$C_2H_4S_2$	C_2H_5N
Aethylreihe	$C_4H_6O_2$	$C_8H_{10}O_2$	C_4H_5Cl	C_4H_6	$C_8H_{10}S_2$	$C_4H_6S_2$	C_4H_7N
Propylreihe	$C_6H_8O_2$	—	C_6H_7Cl	—	—	—	C_6H_9N
Butylreihe	$C_8H_{10}O_2$	$C_{16}H_{18}O_2$	C_8H_9Cl	C_8H_{10}		$C_8H_{10}S_2$	$C_8H_{11}N$
Amylreihe	$C_{10}H_{12}O_2$	$C_{20}H_{22}O_2$	$C_{10}H_{11}Cl$	$C_{10}H_{12}$	$C_{20}H_{22}S_2$	$C_{10}H_{12}S_2$	$C_{10}H_{13}N$
Caproylreihe	$C_{12}H_{14}O_2$	—	$C_{12}H_{13}Cl$	$C_{12}H_{14}$	$C_{24}H_{26}S_2$	$C_{12}H_{14}S_2$	$C_{12}H_{15}N$
Heptylreihe	$C_{14}H_{16}O_2$	—	$C_{14}H_{15}Cl$	$C_{14}H_{16}$	—	—	$C_{14}H_{17}N$
Octylreihe	$C_{16}H_{18}O_2$	$C_{32}H_{34}O_2$	$C_{16}H_{17}Cl$	$C_{16}H_{18}$	$C_{32}H_{34}S_2$	—	$C_{16}H_{19}N$
Pelargylreihe	—	—	$C_{18}H_{19}Cl$	$C_{18}H_{20}$	—	—	$C_{18}H_{21}N$
Rutylreihe	—	—	$C_{20}H_{21}Cl$	$C_{20}H_{22}$	—	—	—
Unbenannt	—	—	$C_{22}H_{23}Cl$	$C_{22}H_{24}$	—	—	—
Laurylreihe	—	—	$C_{24}H_{25}Cl$	$C_{24}H_{26}$	—	—	—
Cocylreihe	—	—	$C_{26}H_{27}Cl$	$C_{26}H_{28}$	—	—	—
Myrylreihe	—	—	$C_{28}H_{29}Cl$	$C_{28}H_{30}$	—	—	—
Unbenannt	—	—	$C_{30}H_{31}Cl$	$C_{30}H_{32}$	—	—	—
Cetylreihe	$C_{32}H_{34}O_2$	$C_{64}H_{66}O_2$	$C_{32}H_{33}Cl$	—	$C_{64}H_{66}S_2$	$C_{32}H_{34}S_2$	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Cerylreihe	$C_{54}H_{56}O_2$	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Myrycylreihe	$C_{60}H_{62}O_2$	—	—	—	—	—	—

Säure-radicale	Aldehyd	Säure	Keton	Chlorür	Amid	Amidosäure
Formylreihe	—	$C_2H_2O_4$	—	—	—	—
Acetylreihe	$C_4H_4O_2$	$C_4H_4O_4$	$C_6H_6O_2$	$C_4H_3O_2Cl$	$C_4H_5NO_2$	$C_4H_5NO_4$
Propionylreihe	$C_6H_6O_2$	$C_6H_6O_4$	$C_{10}H_{10}O_2$	$C_6H_5O_2Cl$	$C_6H_7NO_2$	$C_6H_7NO_4$
Butyrylreihe	$C_8H_8O_2$	$C_8H_8O_4$	$C_{14}H_{14}O_2$	$C_8H_7O_2Cl$	$C_8H_9NO_2$	$C_8H_9NO_4$
Valerylreihe	$C_{10}H_{10}O_2$	$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{18}H_{18}O_2$	$C_{10}H_9O_2Cl$	$C_{10}H_{11}NO_2$	$C_{10}H_{11}NO_4$
Capronylreihe	—	$C_{12}H_{12}O_4$	$C_{22}H_{22}O_2$	—		$C_{12}H_{13}NO_4$
Oenanthylreihe	$C_{14}H_{14}O_2$	$C_{14}H_{14}O_4$	$C_{26}H_{26}O_2$	—	$C_{14}H_{15}NO_2$	—
Caprylreihe	—	$C_{16}H_{16}O_4$	$C_{30}H_{30}O_2$	—	—	—
Pelargonylreihe	—	$C_{18}H_{18}O_4$	$C_{34}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{17}O_2Cl$	—	—
Caprinylreihe	—	$C_{20}H_{20}O_4$	—	—	$C_{20}H_{21}NO_2$	—
—	—	—	—	—	—	—
Laurylreihe	—	$C_{24}H_{24}O_4$	$C_{46}H_{46}O_2$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Myristylreihe	—	$C_{28}H_{28}O_4$	$C_{54}H_{54}O_2$	—	—	—
—		—	—	—	—	—
Palmitylreihe	$C_{32}H_{32}O_2$	$C_{32}H_{32}O_4$	$C_{62}H_{62}O_2$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Stearylreihe	—	$C_{36}H_{36}O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Arachylreihe	—	$C_{40}H_{40}O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Behenylreihe	—	$C_{44}H_{44}O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—		—
Hyänylreihe	—	$C_{50}H_{50}O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Cerotylreihe	—	$C_{54}H_{54}O_4$	—	—		—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Melissylreihe	—	$C_{60}H_{60}O_4$	—	—	—	—

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Allgemeine Eigenschaften.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar, und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig, und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt.

Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

Wallrath,

Wallrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physeter- und Delphinusarten) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Wallrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

sein wesentlicher Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsauren Cetyloxyds (siehe S. 261), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet.

Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Bienenwachs. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen, und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Insecten-Wachs. enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Westw.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsarten sind:

Sonstige Wachsarten.

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika, und wird dort zur Bereitung von Lichten gebraucht.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser, und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart, der *Copernicia cerifera*, aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Zweite Reihe.

Allgemeine Formel

Alkoholradicale	Säureradicale
$C_n H_{n-1}$	$C_n H_{n-3} O_2$.

ge-ne Be-htun-

Diese Reihe von als Radicale fungirenden Atomgruppen ist noch sehr wenig entwickelt. Diejenigen, für deren Existenz experimentelle Beweise vorliegen, sind:

Alkoholradicale:		Säureradicale:	
Formoyl	$C_2 H$		—
Vinyl	$C_4 H_3$		—
Allyl	$C_6 H_5$	Acryl	$C_6 H_3 O_2$
—	. . . .	Crotonyl	$C_8 H_5 O_2$
—	. . . .	Angelicyl	$C_{10} H_7 O_2$
—	. . . .	Pyroterebyl	$C_{12} H_9 O_2$
—	. . . .	Damalyl	$C_{14} H_{11} O_2$
—	. . . .	Cimicyl	$C_{30} H_{27} O_2$
—	. . . .	Hypogaeyl	$C_{32} H_{29} O_2$
—	. . . .	Oleyl	$C_{36} H_{33} O_2$
—	. . . .	Balaenyl	$C_{38} H_{35} O_2$
—	. . . .	Erucyl	$C_{44} H_{41} O_2$

Wie man sieht, treten in der Reihe die Alkoholradicale gegenüber den Säureradicalen sehr zurück, und mit Ausnahme des Allyls sind selbst

diese wenigen äusserst wenig gekannt. So kennt man vom Vinyl nur einige Ammoniak- und Ammoniumderivate. Von dem Allyl dagegen sind zahlreiche Verbindungen, welche die Hauptglieder der heterologen Alkoholderivate umfassen, dargestellt, und gerade diese Verbindungen müssen es rechtfertigen, die homologen hierher gehörigen Säureradicale der sogenannten Oelsäuregruppe als gewissen Alkoholradicalen entsprechend zu betrachten. Doch ist noch zu bemerken, dass als Radicale fungirende Atomgruppen von der Formel: $C_n H_{n-1}$, sonach unseren in Rede stehenden einatomigen Alkoholradicalen isomer, unter gewissen Verhältnissen dreiatomig, d. h. 3 Aeq. Wasserstoff äquivalent sein können.

Säuren der Oelsäuregruppe.

Die hieher gehörigen Säuren der Oelsäuregruppe sind folgende:

Acrylsäure	$C_6 H_4 O_4$
Crotonsäure	$C_8 H_6 O_4$
Angelicasäure	$C_{10} H_8 O_4$
Pyroterebinsäure	$C_{12} H_{10} O_4$
Damalursäure	$C_{14} H_{12} O_4$
Cimicinsäure	$C_{30} H_{28} O_4$
Hypogaeasäure	$C_{32} H_{30} O_4$
Oelsäure	$C_{36} H_{34} O_4$
Doeglingsäure	$C_{38} H_{36} O_4$
Erucasäure	$C_{44} H_{42} O_4$

Allgemeiner Charakter derselben.

Als Typus der Reihe wird die Oelsäure angesehen, die das beststudirte Glied derselben ist, und einen wesentlichen Bestandtheil der Fette, namentlich der flüssigen (fetten Oele) ausmacht. Die höheren Glieder der Reihe stehen überhaupt zu den Fetten in einer ähnlichen Beziehung wie die eigentlichen Fettsäuren, während die niedrigeren Glieder eigenthümliche Bildungsweisen haben.

Die Säuren der Oelsäuregruppe sind theils fest, theils flüssig, und dann ölartig, die festen sind sämmtlich leicht schmelzbar, die flüssigen theils flüchtig, theils nichtflüchtig. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den eigentlichen fetten Säuren.

Nach ihren Bildungsweisen und ihren Zersetzungen können die Säuren der Oelsäuregruppe betrachtet werden als die correspondirenden Säuren einer Classe von Alkoholen, die sich aus, dem ölbildenden Gase polymeren, Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von 2 O bilden. So giebt

$$\underset{\text{Propylen}}{C_6 H_6} + 2\,O = \underset{\text{Allylalkohol}}{C_6 H_6 O_2} \quad \text{corresp.} \quad \underset{\text{Säure Acrylsäure}}{C_6 H_4 O_4}$$

Theorie ihrer Constitution.

Man kann diese Säuren betrachten als fette Säuren, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Vinyl $C_4 H_3$ ersetzt wäre.

So wäre die Acrylsäure:

$C_2\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_4$, d. h. Ameisensäure, in der 1 Aeq. H durch C_4H_3 ersetzt ist.

Die Angelicasäure:

$C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_4$, d. h. Propionsäure, in der 1 Aeq. H durch C_4H_3 substituirt ist.

Die Oelsäure:

$C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{31}\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_4$, d. h. Palmitinsäure, in der 1 Aeq. H durch C_4H_3 vertreten erscheint

u. s. w.

Diese Anschauung findet darin eine Stütze, dass in der That bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat alle hieher gehörigen Säuren in Essigsäure, die sich durch Oxydation des Radicals C_4H_3 bilden kann, und in eine andere Säure der Reihe der fetten Säuren unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff spaltet.

So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von 4 HO in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{36}H_{34}O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{32}H_{32}O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Die Pyroterebinsäure in Essigsäure und Buttersäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Pyroterebinsäure}}{C_{12}H_{10}O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Buttersäure}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Angelicasäure}}{C_{10}H_8O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_6H_4O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Die Crotonsäure dagegen liefert 2 Aeq. Essigsäure und Wasserstoff:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_8H_6O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4 + C_4H_4O_4} + 2\,H$$

u. s. w.

Sie verbinden sich direct mit Wasserstoff und mit Brom.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Säuren der Oelsäuregruppe zu Wasserstoff und zu Brom. Mit beiden Elementen scheinen sie sich direct vereinigen zu können; so verbindet sich die Angelicasäure mit 2 Aeq. Brom direct ohne Substitution zu einer bromhaltigen Säure: $C_{10}H_8O_4 + 2\,Br = C_{10}H_8Br_2O_4$, und so nimmt Acrylsäure mit Natriumamalgam zusammengebracht 2 Aeq. H auf und verwandelt sich in Propionsäure:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_6H_4O_4} + 2\,H = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4}$$

Man kann demnach aus der Oelsäurereihe in die Reihe der Fettsäuren übergehen.

Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Oelsäuregruppe verwandelt werden: so geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von HJ in Acrylsäure über:

$$\underset{\text{Jodpropionsäure}}{C_6H_5JO_4} - HJ = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_6H_4O_4}$$

Aus der Oelsäurereihe kann man auch von den Bromsubstitutionsproducten in die Fettsäurereihe gelangen. So giebt Monobromcrotonsäure mit Natriumamalgam behandelt, Buttersäure:

$$\underset{\text{Bromcrotonsäure}}{C_8H_5BrO_4} + 4H = \underset{\text{Buttersäure}}{C_8H_8O_4} + HBr$$

Von den Alkoholradicalen der Reihe werden wir nur das Allyl näher ins Auge zu fassen haben, von den Säuren dagegen alle wichtigeren.

Allyl.

C_6H_5 = 1 Atom in Verbindungen

$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molekül vereinigt.
frei

Allyl.

Das freie Allyl ist eine sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, die bei 59°C. siedet, ein specif. Gewicht von 0,68 zeigt, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung, und verbindet sich mit Jod und Brom direct.

Das Allyl wird aus Allyljodür durch Einwirkung von Natrium gewonnen, und bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung von Allyljodür mit Zinkäthyl.

Allylalkohol.

Syn. Allyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie: C_6H_5O, HO

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Allylalkohol.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von geistigem brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Der Allylalkohol siedet bei 103° C., ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Der Allylalkohol oxydirt sich mit Platinmohr in Berührung oder durch oxydirende Agentien sehr rasch zu Acrylaldehyd und Acrylsäure.

Schwefelsäure verbindet sich damit zu **Allylschwefelsäure**. Kalium und Natrium greifen den Allylalkohol lebhaft an und geben Kalium- und Natriumallylat.

Es besitzt sonach der Allylalkohol alle wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols.

Darstellung.

Man erhält den Allylalkohol durch Zersetzung des Oxalsäure-Allyläthers durch Ammoniakgas, wobei neben Allylalkohol Oxamid gebildet wird:

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Oxalsäureallyläther — Oxamid — 2 Aeq. Allylalkohol

Allyläther.

Syn. Allyloxyd.

Nach der Radicaltheorie: C_6H_5O

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Allyläther.

Farblose, durchdringend riechende, zwischen 85° und 88°C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Das Allyloxyd oder der Allyläther wurde in verschiedener Weise dargestellt. So aus dem **Allylsulfocyanür**: dem ätherischen Senföl durch Erhitzen desselben mit Natronkalk, durch Einwirkung von Allyljodür auf **Kaliumallylat**:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Allyljodür.

Gemischte Allyläther.

Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether:

Allyläthyläther, **Allylamyläther**, **Allylphenyläther**:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

Es sind mehrere dieser Verbindungen dargestellt; da sie aber vorläufig ein praktisches Interesse nicht darbieten, so wird es genügen, sie mit Angabe ihrer Formel aufzuzählen:

Allylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H\,.\,C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_4$

Oxalsaures Allyl: $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Essigsaures Allyl: $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Buttersaures Allyl: $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Valeriansaures Allyl: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Benzoësaures Allyl: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Cyansaures Allyl und kohlensaures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Haloïdäther des Allyls.

Allyljodür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_5, J	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_6}H_5\\J\end{matrix}\right\}$

Farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch, bei 101°C. siedend. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff geht es in Propyljodür über: $C_6H_5J + 2HJ = C_6H_7J + 2J$. Man kann demnach aus der Allylreihe in die Propylreihe gelangen. Allyljodür.

Man erhält das Allyljodür durch Behandlung des Allylalkohols mit Jodphosphor; leichter aber noch durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin.

Das Allyljodür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Allylverbindungen, so des Allyläthers, der zusammengesetzten Allyläther und des Allyls selbst.

Auch Allylbromür $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_6}H_5\\Br\end{matrix}\right\}$ Allylbromür und Chlorür.

und Allylchlorür $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_6}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$

sind dargestellt, aber nur wenig studirt.

Allyl und Schwefel.

Allylsulfür.

Syn. Schwefelallyl, Flüchtiges Knoblauchöl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie
C_6H_5, S	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_6}H_5\\\overset{\prime}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}S_2$

Leichtes, klares, schwach gelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch nach Knoblauch. Siedet bei 140° C., schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Allylsulfür.

Das Schwefelallyl verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung, die wahrscheinlich aus Schwefelallyl-Schwefelquecksilber und aus Allylchlorür-Chlorquecksilber besteht. Eine ähnliche Verbindung bildet es mit Chlorplatin. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es Schwefelsilber und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Allylsulfür ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation der Zwiebeln des Knoblauchs: *Allium sativum*, mit Wasser gewonnen wird. ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls.

Durch Rectification, zuletzt über metallisches Kalium, wird es gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Allylsulfürs. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Allyljodür mit einfach Schwefelkalium.

kann auch aus dem ätherischen Senföl dargestellt werden,

Das Allylsulfür oder Knoblauchöl kann auch aus dem ätherischen Senföl: Allylrhodanür, gewonnen werden, und zwar durch Destillation des letzteren mit Schwefelkalium. Es bildet sich dabei Allylsulfür und Rhodankalium:

$$\underset{\text{Allylrhodanür}}{2\,(C_6H_5, C_2NS_2} + \underset{\text{Schwefelkalium}}{KS)} = \underset{\text{Allylsulfür}}{C_{12}H_{10}S_2} + \underset{\text{Rhodankalium}}{2\,(K, C_2NS_2)}$$

so wie auch Knoblauchöl in Senföl künstlich übergeführt werden kann.

Umgekehrt kann man das Knoblauchöl in Senföl überführen, wenn man die Quecksilberverbindung des Jodallyls mit Rhodankalium erhitzt. Weiter unten werden wir das Senföl näher ins Auge fassen.

Allylmercaptan.

Syn. Allylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie: C_6H_5S, HS

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$

Allylmercaptan.

Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90° C. siedendes Oel. Verhält sich gegen Quecksilberoxyd analog allen übrigen Mercaptanen. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Allylmercaptan in eine schwefelhaltige Säure verwandelt.

Bildet sich, indem man Allyljodür statt auf einfach Schwefelkalium auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium einwirken lässt.

Ammoniak- und Ammoniumbasen des Allyls.

Von den Ammoniakbasen des Allyls sind das

Allylamin $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, das Triallylamin $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$

das Allyliumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ das Jodid des

Arsenallyliums $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} As \atop \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$ und Arsendimethyldiallylium-

oxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} As \atop \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

dargestellt, aber noch wenig studirt. Diese Verbindungen sind aber besonders deshalb von Interesse, weil sie die Analogie des Allyls mit den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{n+1}$ vollständig machen.

Dasselbe gilt vom Hydrargyrallyl $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . \overset{\frown}{Hg_2} \\ C_6H_5 . \overset{\frown}{Hg_2} \end{matrix}\right\}$, dessen Jodür $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . \overset{\frown}{Hg_2} \\ J \end{matrix}\right\}$ ist, und silberglänzende Blättchen darstellt, die am Lichte sich gelb färben und selbst in Weingeist schwer löslich sind.

Hydrargyrallyl.

Den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_{n-1}$ correspondirende Säureradicale.

Acryl

$$C_6 \overset{|}{H}_3 O_2.$$

Dieses Radical ist das dem Allyl entsprechende Säureradical. Von seinen Verbindungen ist nur das Aldehyd und die Säure bekannt.

Acrylsäure.

Syn. Acronsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_6 H_3 O_2 . O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_6 \overset{|}{H}_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Acrylsäure.

Wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Durch Schmelzen mit Kalihydrat, und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure unter Entwicklung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_6 H_4 O_4} + 4 HO = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2 H_2 O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4 H_4 O_4} + 2 H$$

Acrylsaure Salze.

Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale, sehr leicht lösliche Salze, die zum grössten Theile nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind, und beim Erhitzen auf 100° C. bereits einen Theil ihrer Säure verlieren. Das acrylsaure Silberoxyd bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen und stärker erhitzt verpuffen.

Behandelt man die Acrylsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in Propionsäure über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_6 H_4 O_4} + 2 H = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6 H_6 O_4}$$

dung der rylsäure.

Die Acrylsäure bildet sich bei der Oxydation des Allylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist, nach der für alle analoge Umsetzungen geltenden Gleichung:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{C_6H_6O_2} + 2O = 2HO + \underset{\text{Acroleïn}}{C_6H_4O_2}$$

$$\underset{\text{Acroleïn}}{C_6H_4O_2} + 2O = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_6H_4O_4}$$

Am leichtesten erhält man sie durch Behandlung des Acroleïns mit Silberoxyd, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silberoxyd bildet, und Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

Acrylsäure entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, und beim Erhitzen der Jodpropionsäure (vergl. S. 240). Diese Säure scheint übrigens sich nicht unmittelbar in Acrylsäure zu verwandeln, sondern es scheint der Bildung der letzteren die einer anderen Säure voranzugehen: der Hydracrylsäure: $C_{24}H_{22}O_{22}$ (vgl. Seite 240). Diese Säure aber spaltet sich beim Erwärmen ihres Blei- oder Silbersalzes in Acrylsäure und Wasser: $C_{24}H_{22}O_{22} = 4(C_6H_4O_4) + 6HO$.

Acrylwasserstoff.

Syn. Acrylaldehyd, Acroleïn, Acrol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_3O_2H$	$\left.\begin{matrix} C_6H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

cryl-dehyd.

Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei 52° C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acroleïn schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether.

Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es verharzt in verschlossenen Gefässen (Dysacryl), rasch durch caustisches Kali, wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer und scheidet aus Silberlösungen, indem es zu Acrylsäure oxydirt wird, metallisches Silber in Gestalt eines die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus. Mit Essigsäureanhydrid verbindet es sich zu einer unangenehm riechenden, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die mit Kalihydrat in Acroleïn und essigsaures Kali sich spaltet, und nach der Formel $C_6H_4O_2 . C_8H_6O_6$ zusammengesetzt ist. Phosphorchlorid verwandelt es in einen Körper von der Formel $C_6H_4Cl_2$, eine farblose, bei 84° C. siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Mit Salpetersäure gekocht liefert es Oxalsäure und Glycolsäure:

$$2\underset{\text{Acroleïn}}{(C_6H_4O_2)} + 14O + 2HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 2\underset{\text{Glycolsäure}}{(C_4H_4O_6)}$$

Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bildet sich eine amorphe schwache Säure (Hexacrolsäure), die dem Acroleïn isomer zu sein scheint, aber nur sehr wenig studirt ist. Derselbe Körper bildet sich auch als Nebenproduct bei der Behandlung des Acroleïns mit Silberoxyd.

Natriumamalgam verwandelt das Acroleïn in Propylalkohol oder einen damit isomeren Alkohol:

$$C_6H_4O_2 + 4H = C_6H_8O_2.$$

Mit Ammoniak endlich verbindet es sich ebenfalls.

Bildet sich bei der trocknen Destillation der Fette und des Glycerins.

Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylalkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel zunächst unter Verlust von 2 H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trocknen Destillation aller eigentlichen Fette: Glyceride, und der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heissen Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acroleïn her.

Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit saurem schwefelsauren Kali. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 4 HO in Acroleïn:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} - 4HO = \underset{\text{Acroleïn}}{C_6H_4O_2}$$

Crotonyl.

$$C_8 \overset{|}{H}_5 O_2.$$

Von diesem Radicale kennt man nur die Säure und ein Bromsubstitutionsproduct, welches aber nicht direct aus der Säure selbst, sondern aus einer anderen bromhaltigen Säure: der Citradibrombrenzweinsäure, erhalten wurde.

Crotonsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_8H_5O_2.O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_8\overset{|}{H}_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Crotonsäure.

Die Crotonsäure stellt in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur feine wollige Nadeln oder auch wohl grosse tafelförmige Krystalle dar, welche bei $+72^0$ zu einer öligen, buttersäureähnlich riechenden Flüssigkeit schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Die Crotonsäure ist in Wasser ziemlich löslich, kann aber aus der wässrigen Lösung durch Salze ausgeschieden werden. Die crotonsauren Salze sind meist in Wasser leicht löslich, einige sogar zerfliesslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Das crotonsaure Silberoxyd ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der in warmem Wasser ziemlich löslich ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Crotonsäure in 2 Aeq. Essigsäure und Wasserstoffgas:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_8H_6O_4} + 4HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4 + C_4H_4O_4} + 2H$$

[Vo]rkommen Bildung. Die Crotonsäure ist neben anderen Säuren als Glycerid im Crotonöl enthalten, und wird durch Destillation der durch Verseifung des Oeles mit Natronlauge erhaltenen Seife mit stärkeren Säuren dargestellt.

Auch aus Allylcyanür: C_6H_5, C_2N, erhält man Crotonsäure, wenn man selbes mit Kalilauge erhitzt. Das Allylcyanür ist nämlich das Nitril der Crotonsäure, d. h. crotonsaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser:

$$C_8H_9NO_4 - 4HO = C_8H_5N$$

Crotonsaures Ammoniumoxyd Cyanallyl

$$C_8H_5N + 4HO = C_8H_9NO_4$$

Allylcyanür Crotonsaures Ammoniumoxyd

[Br]omcro[ton]säure. Bromcrotonsäure: $C_8H_5BrO_4$. Unter diesem Namen ist keine aus der Crotonsäure selbst durch Substitution von H durch Br entstandene Substanz zu verstehen, sondern eine bromhaltige Säure von der Zusammensetzung der Bromcrotonsäure und von Eigenschaften, die es sehr wahrscheinlich machen, dass sie, obgleich bisher nur auf indirectem Wege erhalten, mit der wahren Bromcrotonsäure identisch ist.

Die Bromcrotonsäure ist krystallisirbar, sehr leicht schmelzbar (noch unter $+ 50^0$), dann ölförmig, ist ohne Zersetzung flüchtig und besitzt einen an Buttersäure erinnernden Geruch. Mit Natriumamalgam geht sie in Buttersäure über, indem zuerst Crotonsäure entsteht, die dann weitere 2 Aeq. H aufnimmt und sich in Buttersäure verwandelt:

$$C_8H_5BrO_4 + 2H = C_8H_6O_4 + HBr$$

Bromcrotonsäure Crotonsäure

$$C_8H_6O_4 + 2H = C_8H_8O_4$$

Crotonsäure Buttersäure

Man erhält die Bromcrotonsäure beim Erhitzen der Citradibrompyroweinsäure oder ihres Kalksalzes, wobei das Brom als Bromwasserstoff austritt unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = HBr + C_2O_4 + C_8H_5BrO_4$$

Citradibrompyroweinsäure

Auch eine Dibromcrotonsäure: $C_8H_4Br_2O_4$, ist dargestellt.

Angelicyl.

$$C_{10}H_7O_2.$$

Von diesem Radical kennt man genauer nur die Säure und das Anhydrid. Der Aldehyd scheint im Römisch-Kamillenöl, dem aus den Blumen von *Anthemis nobilis* gewonnenen Oele, enthalten zu sein.

Angelicylsäure.

Syn. Angelicasäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_7O_2.O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

[An]gelicasäure. Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei 45° C. schmelzen, und bei 190° C. unzersetzt destilliren. Sie besitzt

einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten:

$$\underset{\text{Angelicasäure}}{C_{10}H_8O_4} + 4HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4} + 2H$$

Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Theil der Säure.

Vorkommen und Bildung.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica* enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Auch in *Levisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, wobei sich aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil dieses Oels, der wahrscheinlich der Aldehyd der Angelicasäure ist, $C_{10}H_8O_2$, durch Oxydation Angelicasäure bildet. Neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{16}$, welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angelicasaures Kali zurückbleibt. Das Peucedanin, ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium*, liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat Angelicasäure, daneben aber Oroselin:

$$\underset{\text{Peucedanin}}{C_{24}H_{12}O_6} + KO, HO = \underset{\text{Angelicasaures Kali}}{C_{10}H_7KO_4} + \underset{\text{Oroselin}}{C_{14}H_6O_4}$$

Darstellung

Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt.

Die Angelicasäure verbindet sich direct mit 2 Aeq. Br zu der Säure:

$$C_{10}H_8Br_2O_4.$$

Angelicasäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_7O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{|}{H}_7O_2 \\ C_{10}\overset{|}{H}_7O_2 \end{matrix}\right\\}O_2$

Angelicasäure-Anhydrid.

wird bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf angelicasaures Kali erhalten. Farbloses, neutral reagirendes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Durch Wasser wird es nur sehr allmählich in Angelicasäure verwandelt.

Lässt man Acetylchlorür auf angelicasaures Natron einwirken, so erhält man ein gemischtes Anhydrid: das Acetyl-Angelicylanhydrid

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H}_3O_2 \\ C_{10}\overset{|}{H}_7O_2 \end{matrix}\right\\}O_2.$$

Pyroterebyl.

$C_{12}\overset{|}{H}_9 O_2$

Radical, angenommen in der

Pyroterebylsäure.

Syn. Pyroterebinsäure, Brenzterebinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12} H_9 O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{|}{H}_9 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Pyroterebinsäure.

Farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,01 specif. Gewicht, erst über 200° siedend, von buttersäureähnlichem Geruch, und beissendem Geschmack; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Buttersäure:

$$\underset{\text{Pyroterebylsäure}}{C_{12} H_{10} O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4 H_4 O_4} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_8 H_8 O_4} + 2\,H$$

Die pyroterebylsauren Salze krystallisiren schwierig und sind in Wasser meist leicht löslich.

Die Pyroterebylsäure erhält man durch trockne Destillation der Terebylsäure: $C_{14} H_{10} O_8$ (s. weiter unten), welche dabei in Pyroterebylsäure und Kohlensäure zerfällt:

$$C_{14} H_{10} O_8 = C_{12} H_{10} O_4 + C_2 O_4.$$

Cimicyl,

$C_{30}\overset{|}{H}_{27} O_2$

das Radical der noch wenig studirten

Cimicylsäure.

Syn. Cimicinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{30} H_{27} O_2 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{30}\overset{|}{H}_{27} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Cimicinsäure

Gelbliche, ranzig riechende, krystallinische Masse, bei 44° schmelzend, leichter wie Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Die cimicinsauren Salze sind mit Ausnahme der cimicinsauren Alkalien, welche seifenartige Lösungen bilden, in Wasser nicht löslich.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Cimicinsäure eine andere fette Säure, deren Natur aber bisher nicht ermittelt ist.

Vorkommen.

Die Cimicinsäure ist in den Blattwanzen, *Raphigaster punctipennis*, wie es scheint als freie Säure enthalten, und kann den Thieren, nachdem dieselben mit kaltem Alkohol extrahirt sind, durch Aether entzogen werden, welcher nach dem Verdunsten die nun schon fast reine Säure zurücklässt.

Hypogaeyl.

$C_{32}\overset{|}{H}_{29}O_2$

Radical, angenommen in der

Hypogaeasäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{32}H_{29}O_2.O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{32}\overset{|}{H}_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Hypogaeasäure.

Diese, früher auch Physetölsäure genannte Säure, stellt eine farblose krystallinische Masse dar, welche schon bei 35° C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und an der Luft sich rasch verändert, indem sie gelb wird und einen ranzigen Geruch annimmt. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie grosse Analogie mit der Oelsäure und verwandelt sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste, bei 38° C. schmelzende Gaïdinsäure.

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fette des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) aufgefunden.

Oleyl.

$C_{36}\overset{|}{H}_{33}O_2$

Das Radical der

Oelsäure.

Syn. Oleïnsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{36}H_{33}O_2.O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_{36}\overset{|}{H}_{33}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Oelsaure.

Bei einer Temperatur von über 14° C. ist die reine Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öliger Con-

sistenz, und sonderbarer Weise ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben, so lange sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hatte die Luft hingegen darauf bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet Lackmuspapier stark. Unter 14° C., namentlich bis zu + 4°C., abgekühlt, bildet die Oelsäure eine weisse, feste krystallinische Masse, und aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

Die Oelsäure ist eine nichtflüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Wird sie stark erhitzt, so zerfällt sie in mehrere Producte, worunter Sebacylsäure.

[...]t bei Behand[...]g mit [...]etriger [...]re in die [...]nere [...]ïdin[...]re über.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt die ganze Masse zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Suberylsäure und ähnlich constituirte Säuren über, mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Palmitinsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{36}H_{34}O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{32}H_{32}O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

[...]kom[...] und [...]stellung.

Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vorwiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure:

Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus dem Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kalisalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt, und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Bleioxyd allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt, und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

[...]saure [...]se.

Oelsaure Salze. — Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, und zum Theil schmierig und zerfliesslich. Durch viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis entzogen wird, und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar.

Das ölsaure Bleioxyd ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher

auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natron ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife: *Sapo medicatus*, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Auch der Methyl- und Aethyläther der Oelsäure sind dargestellt.

Weniger genau gekannt sind die nachstehenden Säuren der Gruppe: Weniger genau studirte Säuren der Reihe:

Damalursäure: $C_{14}H_{12}O_4$, eine im Harne der Menschen, der Pferde und Kühe aufgefundene ölige Säure von der Valeriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer Reaction und wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar. Damalursäure.

Döglingsäure: $C_{38}H_{36}O_4$, kommt in dem Thrane von *Balaena rostrata* vor und wird daraus in ähnlicher Weise wie die Oelsäure dargestellt. Sie ist bei 0° fest, noch unter 16° flüssig und ölartig und löst sich in Alkohol. Döglingsäure.

Erucasäure: $C_{44}H_{42}O_4$. Ein Bestandtheil des Samens des schwarzen und weissen Senfs und des Rapsöls (Oel der Samen von *Brassica campestris oleïfera*). Weisse nadelförmige Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 34°, und wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption allmählich ranzig. Erucasäure.

Die wahre Homologie mit der Acrylsäure, Oelsäure etc. ist für diese Säuren noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: Ricinölsäure, $C_{36}H_{34}O_6$, die sich von der Oelsäure durch ihre Zusammensetzung und namentlich auch dadurch unterscheidet, dass sie an der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, und bei der trocknen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure giebt. Ricinölsäure.

Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt.

Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie die der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{36}H_{34}O_6} + 4\,HO = \underset{\text{Caprylalkohol}}{C_{16}H_{18}O_2} + \underset{\text{Sebacylsäure}}{C_{20}H_{18}O_8} + 2\,H$$

Ausserdem wird dabei Methylönanthon, $C_{16}H_{16}O_2$, gebildet.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl und Mohnöl gehören, enthalten ebenfalls eine eigenthümliche von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure. Sie verändert sich an der Luft sehr leicht, giebt mit salpetriger Säure keine Elaïdinsäure, und ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel: $C_{32}H_{28}O_4$. Man hat sie Olinsäure genannt.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Dritte Reihe.

Allgemeine Formel:

Alkoholradicale:	Säureradicale:
$C_n H_{n-7}$	$C_n H_{n-9} O_2$

gemeine ach- gen

Zu den Radicalen von diesen allgemeinen Formeln zählen mehrere, die unter sich isomer sind. Man findet in keiner anderen Gruppe so viele und zum grossen Theile durch die Molekularconstitution nicht erklärbare Isomerien wie in dieser. Man kann ebensowohl für die Alkohol- wie auch für die Säureradicale parallellaufende und unter sich homologe Reihen annehmen. Von den Alkoholradicalen ist die eine homologe Reihe dadurch charakterisirt, dass die entsprechenden Säureradicale fehlen, während sie für die andere isomere bekannt sind.

Die hierher gehörigen Radicale, mehr oder weniger allgemein angenommen, sind folgende:

I. Alkoholradicale.			I. Säureradicale.	II. Alkoholradicale.			II. Säureradicale.	
Phenyl	$C_{12} H_5$	. .	—	—		. .	—	
Cresyl	$C_{14} H_7$	. .	—	Benzyl	$C_{14} H_7$	. .	Benzoyl	$C_{14} H_5 O_2$
Phloryl	$C_{16} H_9$	. .	—	Tolyl	$C_{16} H_9$	. .	Toluyl	$C_{16} H_7 O_2$
	—	. .	—	Cumyl	$C_{18} H_{11}$	. .	Cumoyl	$C_{18} H_9 O_2$
Thymyl	$C_{20} H_{13}$	. .	—	Cymyl	$C_{20} H_{13}$	. .	Cymoyl	$C_{20} H_{11} O_2$
	—	. .	—	—			Homocymoyl	$C_{22} H_{13} O_2$

Den Alkoholradicalen der ersten Reihe entsprechen keine Säuren, ebensowenig sind Aldehyde der betreffenden Alkohole bekannt, auch ist der Charakter der letzteren kein völlig neutraler, sondern sie nähern sich in ihrem chemischen Verhalten selbst schon mehr den Säuren, was besonders bei ihren gechlorten und nitrirten Derivaten hervortritt. Dagegen liefern diese Radicale den Aethern, Estern, Haloidäthern und Sulfüren entsprechende Derivate und lassen sich in das Molekül des Ammoniaks übertragen, wobei ausgesprochene Aminbasen entstehen.

Den Alkoholradicalen der zweiten Reihe dagegen entsprechen Alkohole, Aldehyde und eigenthümliche Säuren; ihr ganzes Verhalten ist das ausgesprochener Alkoholradicale. Die Alkohole sind vollkommen neutral, und haben eine gemeinsame Bildungsweise. Man erhält sie nämlich durch Reduction ihrer entsprechenden Säuren und Aldehyde.

Auch bei den Säuren dieser Reihe begegnet man Isomerien sehr häufig, ja es scheint, als wenn für jede derselben eine oder mehrere isomere Säuren darstellbar wären.

Hydrüre.

Die Hydrüre der Alkoholradicale bilden eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die bei der trocknen Destillation einiger organischer Substanzen, so namentlich der Steinkohlen, des Holzes, des Toluharzes u. s. w. erhalten werden, von denen aber einige auch bei der trocknen Destillation der Salze der hierher gehörigen Säuren sich bilden, während andere in gewissen ätherischen Oelen enthalten sind, und wieder andere bei der Zersetzung der Alkohole durch Kalihydrat entstehen.

Diese in theoretischer Beziehung sehr interessanten Verbindungen dieser Reihe sind nachstehende:

Phenylhydrür.	Benzol	$C_{12}H_6$	oder $\left.\begin{matrix}C_{12}'H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Benzylhydrür.	Toluol	$C_{14}H_8$	oder $\left.\begin{matrix}C_{14}'H_7\\H\end{matrix}\right\}$
Tolylhydrür.	Xylol	$C_{16}H_{10}$	oder $\left.\begin{matrix}C_{16}'H_9\\H\end{matrix}\right\}$
Cumylhydrür.	Cumol	$C_{18}H_{12}$	oder $\left.\begin{matrix}C_{18}'H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$
Cymylhydrür.	Cymol	$C_{20}H_{14}$	oder $\left.\begin{matrix}C_{20}'H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$

Es sind flüchtige, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeiten.

Mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure liefern sie Nitroverbindungen, die insofern von grosser theoretischer Bedeutung sind, als diese Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff in organische Basen übergehen, die die Amidbasen der hierher gehörigen Alkoholradicale sind. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_5}\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{NO_4}\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_5}\\ \overset{\text{I}}{NO_4}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Benzol Salpetersäure Nitrobenzol Wasser

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_5}\\ H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{NO_4}\\ H\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_4}(NO_4)\\ \overset{\text{I}}{NO_4}\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

Benzol 2 Aeq. Salpetersäure Dinitrobenzol 2 Wasser

Es giebt ferner:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_5}\\ \overset{\text{I}}{NO_4}\end{matrix}\right\} + 6\,HS = \left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_5}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + 4\,HO + 6\,S$$

Nitrobenzol Schwefelwasserstoff Phenylamin Wasser Schwefel

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_4}(NO_4)\\ NO_4\end{matrix}\right\} + 6\,HS = \left.\begin{matrix}\overset{\text{I}}{C_{12}H_4}(NO_4)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + 4\,HO + 6\,S$$

Dinitrobenzol Schwefelwasserstoff Nitrophenylamin Wasser Schwefel

Durch Verlust von 1 H gehen die Alkoholradicale in Atomgruppen über, die ebenfalls als Radicale zu fungiren vermögen und zweiatomig sind. Z. B. Phenyl: $\overset{\text{I}}{C_{12}}H_5 - H = \overset{\text{II}}{C_{12}}H_4$ Phenylen; Benzyl: $\overset{\text{I}}{C_{14}}H_7 - H = \overset{\text{II}}{C_{14}}H_6$ Benzylen. Es sind aber nur wenige Verbindungen bekannt, in welchen man diese Radicale annehmen kann.

Säuren der Benzoësäure-gruppe.

Die Säuren der diesen Alkoholradicalen correspondirenden Säureradicale fasst man unter dem Namen der Säuren der Benzoësäuregruppe oder der aromatischen Säuren zusammen.

Es gehören hierher:

Benzoësäure und Salylsäure	$C_{14}H_6O_4$
Toluylsäure und Alphatoluylsäure .	$C_{16}H_8O_4$
Cumoylsäure	$C_{18}H_{10}O_4$
Cymoylsäure	$C_{20}H_{12}O_4$
Homocymoylsäure	$C_{22}H_{14}O_4$

Nur von der Benzoësäure und Toluylsäure ist die wahre Homologie constatirt. Die übrigen Säuren sind wahrscheinlich unter sich wieder homolog.

Allgemeiner Charakter.

Von ihnen ist die Benzoësäure am genauesten studirt, wie denn überhaupt die Benzoylreihe, nach allen Richtungen durchforscht, unsere theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen sehr wesentlich bestimmt hat. Aus den Benzoylverbindungen wurde die Radicaltheorie, und insbesondere die Theorie sauerstoffhaltiger Radicale zuerst und consequent entwickelt, und es hat auch die Typentheorie in den Beziehungen der in diese Reihe gehörigen Verbindungen wesentliche Stützen gefunden.

Die hierher gehörigen Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, schmelzen in höherer Temperatur, und sublimiren unzersetzt.

Die Schmelzpunkte und Siedepunkte liegen bei den der Salylsäure

homologen durchschnittlich sehr niedrig. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, schwieriger in Wasser.

Die Kalksalze der Säuren der trockenen Destillation unterworfen, zerlegen sich dabei in das Hydrür des nächst niedrigeren Alkoholradicals und in Kohlensäure:

$$\underset{\text{Toluylsäure}}{C_{16}H_8O_4} = \underset{\text{Toluol}}{C_{14}H_8} + 2\,CO_2$$

u. s. w.

Umgekehrt werden manche der Säuren der Gruppe durch Behandlung der Hydrüre der Alkoholradicale mit Oxydationsmitteln erzeugt; es entsteht dabei eine niedrigere Säure:

$$\underset{\text{Cymol}}{C_{20}H_{14}} + 16\,O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_{16}H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 4\,HO$$

Einige Säuren entstehen aus den Cyanüren der Alkoholradicale, welche als ihre Nitrile anzusehen sind, bei der Behandlung mit den Hydraten der Alkalien:

$$\underset{\text{Benzylcyanür}}{C_{14}H_7.C_2N} = \underset{\text{Tolunitril}}{C_{16}H_7N} + 4\,HO = \underset{\text{Toluylsaures Ammoniumoxyd}}{C_{16}H_{11}NO_4}$$

Die durch Oxydation ihrer Aldehyde und die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrüre erhaltenen Säuren scheinen ebenso unter sich homolog zu sein, wie die durch Behandlung der Cyanüre mit Kali und auf andere Weise gebildeten isomeren.

Die Säuren der Gruppe liefern zahlreiche Derivate und namentlich auch Substitutionsproducte. Ihre Nitrosäuren gehen durch reducirende Agentien in Amidosäuren über:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}H_5NO_8} + 6\,HS = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_{14}H_7NO_4} + 4\,HO + 6\,S$$

und diese zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und eine Aminbase:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}H_7NO_4} = \underset{\text{Phenylamin}}{C_{12}H_7N} + C_2O_4$$

Verhalten im thierischen Organismus.

Eine eigenthümliche Beziehung haben die Säuren der Benzoësäuregruppe zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure nämlich, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf, und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren oder Aminsäuren.

Die Säureradicale der Gruppe gehen durch Austritt von 1 H in zweiatomige Säureradicale über.

Die Säureradicale der Gruppe gehen durch Verlust von 1 H in eine andere Reihe von Säureradicalen über, welche zweiatomig sind, z. B. Benzoyl: $C_{14}\overset{\text{I}}{H_5}O_2$ — H = Oxybenzoyl: $C_{14}\overset{\text{II}}{H_4}O_2$. Endlich scheint es, als ob wie die fetten Säuren, so auch die aromatischen Säuren unter Verlust von 2 H und Aufnahme von 4 O in eine Reihe zweibasischer Säuren übergehen könnten (vergl. S. 211), aber es sind nur zwei derartige Säuren bekannt, die man in directe Beziehung zu den fraglichen Säuren zu bringen berechtigt ist:

$$C_{16}H_8O_4 - 2H + O_4 = C_{16}H_6O_8$$

Toluylsäure — Terephtalsäure

$$C_{18}H_{10}O_4 - 2H + O_4 = C_{18}H_8O_8$$

Cumoylsäure — Insolinsäure

Von den aromatischen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Kalksalze mit ameisensaurem Kalk destillirt, wobei die Aldehyde gebildet werden, und diese gehen durch H in *statu nascendi* oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in die Alkohole über:

$$C_{16}H_7CaO_4 + C_2HCaO_4 = C_{16}H_8O_2 + CaO, CO_2$$

Toluylsaurer Kalk — Ameisensaurer Kalk — Aldehyd der Toluylsäure

$$2(C_{16}H_8O_2) + KO, HO = C_{16}H_{10}O_2 + C_{16}H_7KO_4$$

Aldehyd der Toluylsäure — Tolylalkohol — Toluylsaurer Kalk

etrachtungen über ihre Constitution.

Ebenso, wie man die Radicale der Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, gestützt auf gewisse Spaltungen derselben, als gepaarte Radicale betrachtet, und zwar als Carbonyl, gepaart mit einem Alkoholradical, oder auch wohl sie durch Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch ein Alkoholradical von der Ameisensäure ableitet, — und in ähnlicher Weise, wie man die Säuren der Oelsäuregruppe auffasst als Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Vinyl $\overset{|}{C_4}H_3$ ersetzt wäre, — so betrachtet man auch die Säureradicale der Benzoësäuregruppe als mit Carbonyl gepaarte Radicale, und zwar als Carbonyl gepaart mit einem Alkoholradical derselben Gruppe.

So wäre das Benzoyl $C_{14}H_5O_2 = \widehat{C_{12}H_5 . C_2O_2}$ d. h. Phenylcarbonyl,

Das Toluyl . . . $C_{16}H_7O_2 = \widehat{C_{14}H_7 . C_2O_2}$ d. h. Benzylcarbonyl,

Das Cymoyl . . . $C_{20}H_{11}O_2 = \widehat{C_{18}H_{11} . C_2O_2}$ d. h. Cumylcarbonyl.

a. Alkoholradicale.

Erste Reihe: Phenylreihe.

Phenyl.

Nach der Radicaltheorie:

$C_{12}H_5$ = 1 At. in Verbindungen.

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_{12}}H_5\\ \overset{|}{C_{12}}H_5\end{matrix}\right\}$$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

henyl.

Das Phenyl ist isolirt und stellt grosse, farblose, durchsichtige, prachtvoll glänzende Krystallblätter dar. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 70,5° und siedet bei 245° C.

Das Phenyl wird bei der Einwirkung von Natrium auf Monobromphenylhydrür erhalten:

$$2\,C_{12}H_5Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C_{24}H_{10}.$$

Auch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Phenyläther tritt freies Phenyl auf.

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

Phenylalkohol.

Syn. Phenylsäure, Carbolsäure, Phenol, Phenyloxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_5O, HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_{12}}H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylalkohol.

Der Phenylalkohol krystallisirt, wenn vollkommen wasserfrei, in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 35° C. schmelzen und bei 185° C. sieden; bei der geringsten Spur von Wasser aber krystallisirt der Phenylalkohol nicht, und stellt dann eine farblose ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Der Phenylalkohol hat einen durchdringend unangenehmen, kreosotähnlichen, lange haftenden Geruch, schmeckt brennend und nicht ätzend, die Haut macht er weiss und verändert sie. Er ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist er ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und dergleichen thierische Stoffe, indem er sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden oder die Fäulnisskeime zu tödten scheint. Nach längerem Aufbewahren färbt er sich immer dunkler. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt er dunkelblau, und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Der Phenylalkohol giebt mit Schwefelsäure, Chlor und Brom, mit Salpetersäure theoretisch sehr wichtige Substitutionsproducte und Derivate, auf die wir weiter unten etwas näher eingehen müssen.

Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff, während sich Kalium- oder Natriumphenylat bildet. Ammoniak führt ihn unter gewissen Modalitäten der Einwirkung in Phenylamin über.

Vorkommen u. Bildung.

Der Phenylalkohol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet er sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, und wird gegenwärtig, im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist.

Kommt gegenwärtig als „Kreosot" (verschieden vom ächten Kreosot) in den Handel.

Der Phenylalkohol bildet sich ferner bei der Behandlung von Phenylchlorür mit alkoholischer Kalilösung, bei der trocknen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhaea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësaurer Salze und mehrerer anderer Stoffe.

Das Kaliumphenylat $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$ bildet farblose, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Von den übrigen Verbindungen des Phenyls sind dargestellt:

Phenyläther.

Syn. Phenyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_5O$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Phenyläther.

Farbloses, angenehm nach Geranium riechendes Oel, bei 260° C. siedend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert er eine nicht näher studirte schwefelhaltige Säure und freies Phenyl.

Gemischte Aether des Phenyls.

Es sind ferner bekannt die gemischten Aether:

Phenyl-Methyläther (Anisol) $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$

Durch trockne Destillation der Anisylsäure mit Baryt erhaltenes aromatisch riechendes, leichtes, bei 152° C. siedendes Oel.

Phenyl-Aethyläther (Phenetol) $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Durch trockne Destillation des äthylsalicylsauren Baryts erhaltenes angenehm riechendes Oel.

Phenyl-Amyläther (Phenamylol) $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Durch Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumphenylat erhaltenes leichtes aromatisches Oel.

Zusammengesetzte Aether, Aethersäuren und Haloïde des Phenyls.

Die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren:

Essigsäure-Phenyläther $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Phosphorsäure-Phenyläther $\left.\begin{matrix} PO_2 \\ (C_{12}H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$.

Oenanthylsäure-, Caprylsäure- und Pelargonsäure-Phenyläther, und endlich

Phenyl-Schwefelsäure $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \,.\, C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_4$

Erhitzt man phenylschwefelsauren Baryt mit Cyanbaryum, so erhält man neben Phenylwasserstoff und Phenylalkohol auch Benzonitril $C_{14}H_5N$, welches mit Phenylcyanür identisch ist:

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_{12}H_5.Ba \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} Ba \\ C_2N \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2N \end{matrix}\right\}$$

Phenylschwefelsaurer Baryt — Cyanbaryum — Schwefelsaurer Baryt — Phenylcyanür (Benzonitril)

Benzonitril aber verwandelt sich beim Kochen mit Kali in benzoësaures Ammoniak. Man kann daher von dem Phenyl zu dem nächst höheren Säureradical, dem Benzoyl, gelangen.

Alle diese Verbindungen haben, so theoretisch wichtig sie sind, kein unmittelbar praktisches Interesse, daher es genügt, nur ihre Existenz und Zusammensetzung zu constatiren.

Von den Haloïden des Phenyls ist das

Phenylchlorür $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ — Phenylchlorür.

durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenylalkohol dargestellt. Es ist eine farblose, bewegliche, eigenthümlich riechende, bei 136° siedende Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilösung wird es in Phenylalkohol verwandelt:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Phenylhydrür.

Syn. Benzol, Benzin, Benzon.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_6$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$

Phenylhydrür (Benzol). Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel von 0,85 specif. Gew. und angenehm gewürzhaftem Geruch, wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 80° und 81° C. Brennbar mit hellleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton. Ist ein gutes Auflösungsmitttel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Cautchouk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, sowie einige Alkaloïde werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

Bildung. Das Benzol bildet sich bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, der Chinasäure, der benzoësauren Salze, gewisser Fette und ätherischer Oele u. a. m. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzin ist noch sehr unrein.

So wie die Phenylverbindungen überhaupt zahlreiche theoretisch wichtige Substitutionsproducte und Derivate geben, so auch das Benzol. Der Wasserstoff desselben lässt sich durch Chlor, durch Untersalpetersäure vertreten, und mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, giebt das Benzol ebenfalls Derivate. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

Phenyl-Mercaptan.

Syn. Phenylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_5S, HS$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$

Phenylmercaptan.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch, von 1,078 specif. Gew. und bei 165° C. siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, brennbar.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt es sich unter Vertretung des Wasserstoffs durch das Metall, analog den übrigen Mercaptanen, in Mercaptide und Wasser um.

Quecksilberphenyl-Mercaptid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln.

Phenylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Sulfophenylchlorür: $C_{12}H_5S_2O_4Cl$, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5S_2O_4Cl + 6H = C_{12}H_6S_2 + HCl + 4HO.$$

Phenyldisulfür.

Auch ein Phenyldisulfür $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}S_4$ ist dargestellt. Es ist eine krystallinische, bei 60° C. schmelzende, nicht unangenehm riechende Substanz.

Phenylamin.

Syn. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Phenylamin (Anilin).

Farblose, ölige Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die an der Luft allmählich dunkler wird, und verharzt. Es schmeckt brennend, siedet bei 182° C. und hat ein specif Gew. von 1,028. In Wasser ist das Phenylamin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge von Phenylamin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung; ebenso bewirkt chromsaures Kali und Schwefelsäure eine blaue Färbung. Ueberhaupt geht das Phenylamin bei der Einwirkung sehr

verschiedener Substanzen in gewöhnlich prachtvoll gefärbte rothe, blaue und violette Materien über, die gegenwärtig in der Färberei eine ausgedehnte Anwendung finden.

Das Phenylamin ist eine wirkliche organische Base; es verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen; auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Salzauflösungen.

Das chlorwasserstoffsaure Phenylamin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, giebt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Phenylamin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Phenylamin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung.

Bildung des Phenylamins.

Das Phenylamin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Man erhält es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylalkohol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trocknen Destillation des Indigos und bei der Destillation dieses Stoffes und des Isatins mit Kalilauge. Auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bildet sich Phenylamin, woraus sich sein Vorkommen im Steinkohlentheer erklärt.

Am einfachsten gewinnt man es durch Behandlung des Nitrobenzols mit reducirenden Agentien, indem man es mit Schwefelwasserstoff, mit Salzsäure und Zink, oder noch besser mit Eisenfeile und concentrirter Essigsäure behandelt. Die Einwirkung besteht in allen Fällen darin, dass der Wasserstoff, der hierbei als reducirendes Agens in Wirkung tritt, dem Nitrobenzol seinen Sauerstoff entzieht, damit Wasser bildend, während zwei weitere Aequivalente H in die Verbindung selbst eintreten:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_{12}H_5NO_4} + 6\,H = \underset{\text{Phenylamin}}{C_{12}H_7N} + 4\,HO$$

Das Phenylamin gehört zu den theoretisch wichtigsten Körpern der organischen Chemie.

Das Phenylamin ist einer der wichtigsten Körper für die Theorie in der organischen Chemie geworden, und namentlich ist durch das Studium dieser Base die Constitution der organischen Basen überhaupt in das hellste Licht gesetzt. Die Uebertragbarkeit organischer Radicale in das Molekül des Ammoniaks und Ammoniums ist gerade an dem Phenyl und seinen Ammoniakderivaten am schlagendsten nachgewiesen.

Uebertragbarkeit des Phenyls in beinahe alle abgeleiteten Ammoniak- und Ammoniummoleküle.

Indem man die Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Phenylamin einwirken lässt, erhält man eine Reihe von Imid- und Nitrilbasen, indem im Phenylamin das eine von den beiden typischen Wasserstoffäquivalenten, oder beide durch Alkoholradicale substituirt sind; so leiten sich vom Phenylamin ab die

Imidbasen des Anilins.

Imidbasen:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{32}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Methylphenylamin (Methylanilin) — Aethylphenylamin (Aethylanilin) — Amylphenylamin (Amylanilin) — Cetylphenylamin

Ferner die Nitrilbasen:

Nitrilbasen des Anilins.

$$\left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_2H_3\\C_4H_5\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{array}\right\}N$$

Methyläthylanilin — Diäthylanilin — Aethylamylanilin — Diamylanilin

Ammoniumbasen des Anilins.

Die Ammoniumbase:

$$\left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}C_2H_3\\H\end{array}\right\}O_2$$

Methyläthylamylphenyliumoxydhydrat und ein Triäthylphenyliumoxydhydrat.

Diaminbasen des Anilins.

Es gehören hierher ferner die Diaminbasen:

$$\left.\begin{array}{l}C_2N\\(C_{12}H_5)_2\\H_3\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{l}C_2N\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{array}\right\}N_2 \quad \left.\begin{array}{l}C_2H\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{array}\right\}N_2$$

Cyanodiphenyldiamin (Melanilin) — Cyanotriphenyldiamin — Formonyldiphenyldiamin

Das Cyanodiphenyldiamin bildet sich bei der Einwirkung von Cyanchlorür auf Anilin in der Wärme: $2(C_{12}H_7N) + C_2N,Cl = C_{26}H_{13}N_3 + HCl$.

Cyanotriphenyldiamin entsteht beim Erhitzen von zweifach Chlorkohlenstoff und Anilin, daneben wird salzsaures Anilin und auch Anilinroth gebildet.

Formonyldiphenyldiamin erhält man bei der Behandlung von Anilin mit Chloroform in höherer Temperatur.

Diazoamidobenzol und Diazobenzol.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Anilins salpetrige Säure und setzt, nachdem alles Anilin verschwunden ist, Wasser zu, so scheidet sich ein schwach basischer in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisirender Körper ab, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel: $C_{24}H_{11}N_3$ ausgedrückt wird (Diazoamidobenzol, Azodianilin, Azophenyldiamin). Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2(C_{12}H_7N) + NO_3 = C_{24}H_{11}N_3 + 3HO.$$

Es werden demnach in 2 Aeq. Anilin 3 Aeq. H. durch 1 Aeq. N ersetzt.

Behandelt man das Diazoamidobenzol abermals mit salpetriger Säure, so werden in 1 Aeq. desselben abermals 3 Aeq. H durch 1 Aeq. N ersetzt und es bildet sich Diazobenzol oder Azoanilin: $C_{24}H_8N_4$ nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{11}N_3 + NO_3 = C_{24}H_8N_4 + 3HO.$$

Anilide: Amide 1-, 2- und 4bas. Säuren, in denen ein Theil des typischen Wasserstoffs durch Phenyl vertreten ist.

Es ist endlich auch gelungen, das Phenyl in Amide, d. h. Ammoniak, zu übertragen, in welchem ein Theil des Wasserstoffs bereits durch Säureradicale einoder mehrbasischer Säuren vertreten ist. Solche Verbindungen nennt man, wie schon S. 91 erläutert wurde, Anilide; derartige Anilide sind:

Anilide.

$$\left.\begin{array}{l}C_2HO_2\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_4H_3O_2\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_8H_7O_2\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}C_{10}H_9O_2\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}N$$

Formanilid — Acetanilid — Butyranilid — Valeranilid

Dianilide.

$$\left.\begin{array}{c}\overset{II}{C_2}O_2\\(\overset{I}{C_{12}}H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\overset{II}{C_4}O_4\\(\overset{I}{C_{12}}H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{c}C_8\overset{II}{H_4}O_4\\(\overset{I}{C_{12}}H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$$

Carbanilid — Oxanilid — Succinanilid

Trianilide.

$$\left.\begin{array}{c}C_{12}\overset{III}{H_5}O_8\\(\overset{I}{C_{12}}H_5)_3\\H_3\end{array}\right\}N_3$$

Citranilid.

Man hat endlich Verbindungen dargestellt, die sich auf den Typus Ammoniak: primäre Form, beziehen lassen, in welchem 2 Aeq. H durch ein zweiatomiges Säureradical und 1 Aeq. H durch Phenyl substituirt ist. Man hat diese Verbindungen Anile oder Anilimide genannt.

Anile.

Solche Anile sind:

$$\left.\begin{array}{c}C_8\overset{II}{H_4}O_4\\C_{12}H_5\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{c}C_{10}\overset{II}{H_6}O_4\\C_{12}H_5\end{array}\right\}N$$

Succinanil — Pyrotartranil

Auch Anile, abgeleitet vom Typus Ammoniak: multiple Form, giebt es, so z. B.

$$\left.\begin{array}{c}C_{12}\overset{III}{H_5}O_8\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}N_2$$

Citrodianil.

Da nun die Thatsache der Uebertragbarkeit des Phenyls als eines Repräsentanten der Alkoholradicale in die verschiedenen Typen, und namentlich das Ammoniak- und Ammonium-Molekül das eigentlich Interessante an diesen Verbindungen ist, die vorläufig wenigstens ein praktisches Interesse nicht beanspruchen können, so muss es für unseren Zweck genügen, die Formeln der wichtigeren dieser Verbindungen zu geben, indem sie nicht allein eine allgemeine Uebersicht dieser Verhältnisse gewähren, sondern auch ganz besonders geeignet sind, den Werth der Typentheorie für die Auffassung der Constitution derartiger Verbindungen zu zeigen.

Bildungsweisen der abgeleiteten Aniline und der Anilide.

Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind verschieden. Bereits oben wurde erwähnt, dass man die Imid- und Nitrilbasen des Phenyls durch Einwirkung der Jodüre und Bromüre der Alkoholradicale auf Phenylamin, und durch Behandlung bereits substituirter Aniline mit derartigen Jodüren erhält. So giebt Jodmethyl und Phenylamin Methylanilin, Jodmethyl und Aethylanilin dagegen Methyläthylanilin, Jodmethyl aber mit Aethylamylanilin behandelt, Methyläthylamylphenyliumjodür. Einer der gewöhnlichsten Wege, die Anilide zu gewinnen, besteht darin, auf Phenylamin die Anhydride der betreffenden Säuren, die Chlorüre der Säureradicale, oder auch wohl die Säuren selbst bei höherer Temperatur einwirken zu lassen.

Anilin-farbstoffe.

Anilinfarbstoffe. Aus dem Anilin werden gegenwärtig Farbstoffe im Grossen dargestellt, unter welchen die bekanntesten das Anilinroth, das Anilinviolett, das Anilinblau und das Anilingelb sind.

Anilinroth.

Anilinroth (Fuchsin, Azaleïn). Man erhält diesen Farbstoff bei dem Erhitzen von Anilin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure auf 180° C. Es bildet sich eine purpurrothe Masse, die an Wasser den Farbstoff abgiebt. Die wässrige Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff niederschlägt. Durch Auflösen in Weingeist und Abdampfen wird er krystallisirt erhalten. So dargestellt, erscheint er in grünen, metallisch glänzenden Kryställchen, die sich in Wasser und Weingeist mit prachtvoll rother Farbe lösen. Der Farbstoff ist nach den darüber angestellten Untersuchungen ein Salz (gewöhnlich essigsaures oder salzsaures) einer organischen Base: des Rosanilins, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{40}H_{19}N_3 + 2$ aq. ausgedrückt wird.

Rosanilin.

Das Rosanilin wird durch Uebersättigen der kochenden Lösung des Anilinroths mit Ammoniak beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. An der Luft röthen sich dieselben und zersetzen sich beim Erhitzen über 100° C. In Wasser und Aether sind sie wenig löslich, wohl aber in Alkohol. Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base, d. h. es kann sich mit 1, 2 und 3 Aeq. Säure zu Salzen vereinigen, von welchen die mit 1 und 3 Aeq. Säure die am leichtesten darstellbaren sind. Die Salze mit 1 Aeq. Säure sind sehr beständig und haben eine grüne Farbe mit metallischem Schimmer; ihre Lösungen sind purpurroth. Die mit 3 Aeq. Säure sind gelblich braun und werden schon durch Wasser in einsäurige Salze und freie Säure zerlegt.

Leucanilin.

Behandelt man das Rosanilin mit Wasserstoff in *statu nascendi*, so nimmt es 2 Aeq. H auf und verwandelt sich in Leucanilin: $C_{40}H_{21}N_3$, eine Base, welche ungefärbte Salze bildet.

Anilin-violett.

Anilinviolett. Dieser Farbstoff bildet sich bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie chromsaures Kali, oder Braunstein und Schwefelsäure, Chlorkalk, Salpetersäure und dergl. auf Anilin. Der dabei sich bildende harzartige Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung beigemengter Stoffe behandelt, und hierauf in Wasser gelöst. Beim Abdampfen scheidet sich der Farbstoff in grünlichen, metallisch glänzenden Blättchen aus. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die empirische Formel: $C_{30}H_{14}N_2O_2$. Er löst sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist. Auch in Säuren ist er löslich. Seine chemische Natur ist noch nicht genügend studirt.

Anilinblau.

Anilinblau. Bildet sich beim Erhitzen des Anilinroths mit Anilin auf 150° bis 160° C. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist. Alkalien zerstören die blaue Farbe, Säuren stellen sie aber wieder her. Dieser Farbstoff ist noch wenig untersucht.

Anilingelb.

Anilingelb entsteht neben dem Anilinroth als harzartige, schwach basische Substanz, aus der man durch successive Behandlung mit Lösungsmitteln den Farbstoff isolirt. Der gereinigte Farbstoff, Chrysanilin, ist eine schwache Base von der Formel $C_{40}H_{17}N_3$. Das Chrysanilin ist amorph, rein gelb, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Es bildet mit 1 und 2 Aeq. Säure Salze, die zum Theil krystallisirbar sind. Das Anilingelb färbt Seide und Wolle prachtvoll goldgelb.

Chrysanilin.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate der Phenylverbindungen.

Substitutionsderivate der Phenylverbindungen.

Auch für die Entwickelung der Substitutionstheorie ist das Phenyl eine der wichtigsten Atomgruppen, denn es dürfte kaum ein Radical geben, von dem mehr und überhaupt nur ebenso viel Substitutionsproducte dargestellt wären, wie vom Phenyl. Beinahe in jeder einzelnen Phenylverbindung kann der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden,

und alle diese Substitutionsproducte sind sehr wohlcharakterisirte Verbindungen. Von praktischem Interesse sind nur einige davon; wir werden uns daher auch damit begnügen, die Substitutionsderivate der hauptsächlichen Phenylverbindungen im Allgemeinen aufzuführen, und nur diejenigen näher zu betrachten, die irgend ein praktisches Interesse darbieten.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate der Phenylsäure.

Derivate der Phenylsäure.

$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}Cl_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Dichlorphenylsäure	Trichlorphenylsäure	Pentachlorphenylsäure
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Br_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2Br_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Bromphenylsäure	Dibromphenylsäure	Tribromphenylsäure
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3 2(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2 3(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Nitrophenylsäure	Dinitrophenylsäure	Trinitrophenylsäure

Da der Phenylalkohol selbst schon eine Verbindung ist, die in ihrem Charakter sich den Säuren nähert, so kann es nicht Wunder nehmen, dass durch den Eintritt von so eminent elektronegativen Elementen und Atomgruppen wie Chlor und NO_4 der saure Charakter des Phenylalkohols gesteigert wird, und in der That sind auch die oben aufgeführten Substitutionsproducte alle wohlcharakterisirte, mitunter sogar starke Säuren, zum Theil flüssig, zum Theil aber auch fest und krystallisirbar. Eine besondere Beschreibung verdient die

Trinitrophenylsäure.

Syn. Trinitrophenylalkohol, Pikrinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_2(NO_4)_3,O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Trinitrophenylsäure.

Diese in praktischer Beziehung wichtige Säure bildet sich bei längerer Behandlung des Phenylalkohols mit Salpetersäure, wobei derselbe zuerst in Nitro- und Dinitro- und schliesslich in Trinitrophenylsäure übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Die Pikrinsäure stellt hellgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, ebenso auch in Benzol, mit welchem sie sich zu einer wenig beständigen Verbindung vereinigt. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter,

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Geweben zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet,

herbe, und röthen Lackmus. Bei raschem Erhitzen verpufft die Pikrinsäure. In heisser Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich.

Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat aus diesem Grunde die Pikrinsäure in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, giebt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen).

giebt mit Indigo eine grüne Farbe;

ist sehr giftig.

Für Thiere ist die Pikrinsäure ein heftiges Gift, und tödtet in einer Gabe von 1 bis 10 Gran Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Geschmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitätspolizeilicher Hinsicht unzulässig.

Trinitrophenylsaure Salze.

Trinitrophenylsaure Salze. Sie sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb oder röthlich, und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammoniumoxyd krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, das pikrinsaure Kali in glänzenden, gelben, vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen, und beim Erhitzen oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: $C_{12}H_5N_3O_{10}$. Durch Jodphosphor geht sie in das Jodür einer Triaminbase, in Pikrammoniumjodür, über:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_{12}H_3} \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3 + 3\,HJ.$$

Derivate des Phenyl-Methyläthers.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate des Phenyläthers.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$
Bromphenyl-Methyläther (Bromanisol)

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Br_2 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$
Dibromphenyl-Methyläther (Dibromanisol)

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4) \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$
Nitrophenyl-Methyläther (Nitranisol)

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$
Dinitrophenyl-Methyläther (Dinitranisol)

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_3 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$$
Trinitrophenyl-Methyläther (Trinitranisol)

Anisidin und Nitranisidin.

Das Nitranisol und Dinitranisol gehen durch Behandlung mit Schwefelammonium in Anisidin und Nitranisidin über, organische Basen, die mit Säuren krystallisirbare Salze bilden.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4) \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_2(NO_4)_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

Nitrophenyl-Aethyläther (Nitrophenetol) — Dinitrophenyl-Aethyläther (Dinitrophenetol) — Trinitrophenyl-Aethyläther (Trinitrophenetol)

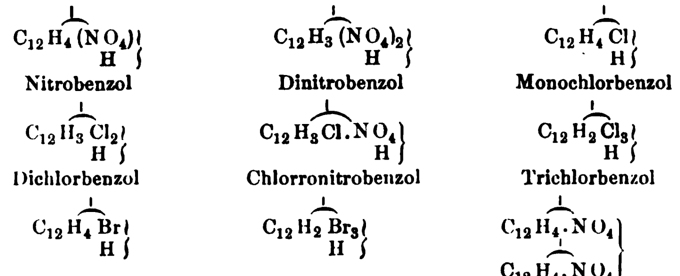
Nitrirte Derivate des Phenyl-Aethyläthers.

Das Dinitrophenetol geht durch Behandlung mit Schwefelammonium in die Basis Nitrophenetidin $C_{16}H_{10}N_2O_6$ über.

Nitrophenetidin.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate des Benzols und des Phenyls.

Derivate des Benzols und Phenyls.



Monobrombenzol — Tribrombenzol — Dinitrophenyl

Dinitrophenyl geht bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Amidonitrophenyl:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4.NH_2 \\ C_{12}H_4.NO_4 \end{matrix}\right\}$$

und in Diamidophenyl:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4.NH_2 \\ C_{12}H_4.NH_2 \end{matrix}\right\}$$

über. Letzteres ist identisch mit dem Benzidin, eine aus dem Nitrobenzol in Folge mehrfacher Umsetzungen entstehende Base.

Von diesen Substitutionsproducten verdient das Nitrobenzol eine nähere Betrachtung.

Nitrobenzol.

Syn. Nitrobenzid, künstliches Bittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_5NO_4$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei + 3° C. krystallinisch erstarrend, und bei 213° C. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Das Nitrobenzol schmeckt süss, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in Dinitrobenzol übergeführt.

Nitrobenzol

Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Essigsäure und Eisenfeile, geht es in Phenylamin über. Dinitrobenzol verwandelt sich dabei in Nitranilin oder Nitrophenylamin.

wird durch Reductionsmittel in Phenylamin verwandelt;

findet unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder *Essence de Mirbane* in der Parfümerie Anwendung.

Man erhält das Nitrobenzol durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure. Auch bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Terpentinöl wird es bei längerem Kochen gebildet.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet, und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht.

Azoxybenzid.

Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung bildet sich Azoxybenzid: $C_{24}H_{10}N_2O_2$, glänzende gelbe Nadeln, welche beim Erhitzen Phenylamin und

Azobenzid.

Azobenzid: $C_{24}H_{10}N_2$, liefern. Behandelt man Azobenzid, rothe in Alkohol und Aether lösliche Krystalle mit H in *statu nascendi*, so nimmt es 2 Aeq. H auf und verwandelt sich in Benzidin: $C_{24}H_{12}N_2$. Ueber die rationellen Formeln des Azoxy- und des Azobenzids ist man noch im Unklaren, das Benzidin aber hat mehrere sogenannte rationelle Formeln erhalten. Nach seinem chemischen Verhalten kann man es als Diphenylendiamin

Benzidin.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{24}}H_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

betrachten, in welchem die Atomgruppe $C_{24}H_8$ unter dem Namen Diphenylen als zweiatomiges Radical fungiren würde. Das Benzidin ist identisch mit Diamidophenyl. Die noch freien typischen H-Atome im Benzidin können durch Aethyl etc. ersetzt werden. So kennt man ein Diäthyl-Benzidindiamin:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{24}}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

und ein Teträthylbenzidin:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{24}}H_8 \\ (C_4H_5)_4 \end{matrix}\right\} N_2$$

Auch das Jodür der gemischten Ammoniumbase:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{24}}H_8 \\ (C_4H_5)_4 \\ (C_2H_3)_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

ist dargestellt.

Behandelt man Dinitrobenzol mit Reductionsmitteln, z. B. mit Eisen und Essigsäure, so geht es nach der Formelgleichung:

$$C_{12}H_4N_2O_8 + 12H = C_{12}H_8N_2 + 8HO$$

Phenylendiamin.

in Phenylendiamin:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{12}}H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

über, eine organische zweisäurige Base, die das zweiatomige Radical Phenylen: $\overset{\shortparallel}{C_{12}}H_4$ enthält.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte des Phenylamins.

Substitutionsderivate des Phenylamins.

Im Phenylamin kann der Wasserstoff ebenfalls durch Chlor, Jod, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit jedoch, sich mit Säuren zu vereinigen, mit der Zahl der substituirten H-Aequi-

valente abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. Alle diese Substitutionen erfolgen aber, was hervorgehoben werden muss, innerhalb des Phenyls; es ist also nicht der typische Wasserstoff des Phenylamins, der vertreten wird. Letzterer kann durch andere Alkoholradicale, wie bereits beim Phenylamin gezeigt wurde, vertreten werden. Auch in diesen Imid- und Nitrilbasen des Phenylamins aber kann ein substituirtes Phenyl vorhanden sein.

Substituirte Phenylamine.

Die wichtigeren derartigen substituirten Phenylamine oder Aniline sind nachstehende:

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_4Cl\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_3Cl_2\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_2Cl_3\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Chloranilin — Dichloranilin — Trichloranilin

Chloraniline.

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_4Br\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_3Br_2\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_2Br_3\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Bromanilin — Dibromanilin — Tribromanilin

Bromaniline.

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_2Br_2Cl\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_4J\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Dibromchloranilin — Jodanilin

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_4(NO_4)\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_3(NO_4)_2\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_2(NO_4)_3\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Nitranilin — Dinitranilin — Trinitranilin

Nitraniline.

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_4Cl\\C_4H_5\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_4Br\\C_4H_5\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{12}H_4(NO_4)\\C_4H_5\\H\end{array}\right\}N$$

Aethylchloranilin — Aethylbromanilin — Aethylnitranilin

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_4Cl\\C_4H_5\\C_4H_5\end{array}\right\}N$$

Diäthylchloranilin

Nitrophenylendiamin

Dinitranilin giebt beim Kochen mit Schwefelammonium Nitrophenylendiamin $\left.\begin{array}{r}C_6H_3 . NO_4\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$

Sulfuryldérivate des Phenyls.

Wenn man Benzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erhält man neben dem unten zu erwähnenden Sulfobenzid eine Säure, welche das zweiatomige Radical Sulfuryl enthält, und welche Sulfophenylsäure oder Sulfocarbolsäure genannt wurde.

Sulfophenylsäure.

Ihre empirische Formel ist: $C_{12}H_6S_2O_8$. Sie kann geschrieben werden:

$$\begin{array}{l}C_{12}H_5\}O_2\\ \left.\begin{array}{r}S_2O_4\\H\end{array}\right\}O_2\end{array}$$

Sulfophenylsäure

Thymyl.

$C_{20}H_{13}$ = 1 At. in Verbindungen.

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ C_{20}H_{13} \end{matrix}\right\}$ = 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

angenommen in dem

Thymylalkohol.

Syn. Thymol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{13}O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Thymylalkohol. Weisse, tafelförmige, nach Thymian riechende Krystalle von brennendem Geschmack, bei + 44°C schmelzend und bei 230°C. siedend; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Vorkommen und Darstellung. Das Thymol ist das Stearopten des Thymianöls, und findet sich ausserdem im Monardaöl, im Oele von *Ptychotis ajovan*. Man erhält es aus dem Thymianöl, indem man dasselbe mit Natronlauge schüttelt, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure übersättigt, wobei sich das Thymol abscheidet, und dann durch Krystallisation aus Weingeist weiter gereinigt wird.

Derivate d. Thymols. Die Derivate des Thymols gehen vollkommen parallel denen des Phenylalkohols, dem das Thymol wirklich homolog ist. Auch die Eigenschaften der Derivate zeigen so grosse Uebereinstimmung, dass wir uns begnügen, die Formeln der wichtigeren zu geben:

$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \cdot C_{20}H_{13} \end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}(NO_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{10}(NO_4)_3 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$
Thymylschwefelsäure	Dinitrothymol	Trinitrothymol
$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ Na \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{10} \cdot Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_8 \cdot Cl_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$
Natriumthymylat	Trichlorthymol	Pentachlorthymol

Thymon. Mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt giebt das Thymol das dem Chinon (s. unten) entsprechende Thymon (Thymoyl) $C_{24}H_{16}O_4$.

Zweite Reihe: Benzylreihe.

Benzyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_7$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

Benzyl. Das freie Benzyl ist eine weisse krystallinische bei 52°C. schmelzende und bei 284° C. siedende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in

Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner alkoholisch-ätherischen Lösung krystallisirt es in schönen Prismen und Blättern.

Man erhält das Benzyl beim Erwärmen des Benzylchlorürs mit Natrium und Ausziehen mit Aether.

Von diesem Radical sind folgende Verbindungen bekannt:

Benzylalkohol.

Syn. Benzalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_7O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206° C. siedend, von schwachem angenehmem Geruch und 1,063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Benzylalkohol.

Durch Oxydationsmittel wird der Benzylalkohol in Benzoylhydrür oder Bittermandelöl (sein Aldehyd) und in Benzoësäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_{14}H_8O_2} - 2\,H = \underset{\text{Benzoylaldehyd}}{C_{14}H_6O_2} + 2\,O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4}$$

Darstellung.

Man erhält den Benzylalkohol, indem man Benzoylhydrür (Bittermandelöl) mit alkoholischer Kalilösung behandelt, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali entsteht:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{2\,(C_{14}H_6O_2)} + KO, HO = \underset{\text{Benzalkohol}}{C_{14}H_8O_2} + \underset{\text{Benzoësaures Kali}}{C_{14}H_5KO_4}$$

Auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzylchlorür bildet sich Benzylalkohol.

Behandelt man endlich Bittermandelöl mit Wasserstoff in *statu nascendi*, so geht dasselbe ebenfalls in Benzylalkohol über:

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,H = C_{14}H_8O_2$$

Benzyläther.

Syn. Benzäther.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_7O$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_7 \\ C_{14}\overset{|}{H}_7 \end{matrix}\right\} O_2$

Zwischen 300° und 315° C. siedende ölige Flüssigkeit, durch Einwirkung von geschmolzener Borsäure auf Benzalkohol darstellbar.

Benzyläther.

Von den zusammengesetzten Aetherarten des Benzyls sind zu erwähnen:

Zusammengesetzte Aether des Benzyls.

Essigsäure-Benzyläther $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_7 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ ölige Flüssigkeit

Benzoësäure-Benzyläther $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_7 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ farblose Nadeln.

Ferner der Haloïdäther:

Benzyl-chlorür.

Benzylchlorür $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{14}}H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ bei 175° C. siedende Flüssigkeit, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in Benzalkohol, oder bei der Destillation von Benzylhydrür während Chlorgas eingeleitet wird, gewonnen. Durch Kalihydrat geht es in Benzalkohol und Chlorwasserstoff über. Mit Natrium erwärmt, liefert es Benzyl.

Benzylhydrür.

Syn. Toluol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_8$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{14}}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$

Benzyl-hydrür (Toluol).

Farbloses, im Geruch und überhaupt dem Benzol sehr ähnliches, stark lichtbrechendes Oel von 0,87 specif. Gew. und bei 111° C. siedend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Ist im leichten Steinkohlentheer enthalten, und kann daraus durch fractionirte Destillation dargestellt werden, bildet sich aber auch bei der trocknen Destillation mehrerer Harze, so unter anderem des Tolubalsams, daher der Name Toluol; ferner bei der Destillation der Toluylsäure mit Kalk, und bei der Behandlung des Benzylalkohols und der Oxatolylsäure mit Kali.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Toluol in

Nitrotoluol.

Nitrotoluol $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$ verwandelt, eine dem Nitrobenzol sehr ähnliche, bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure geht das Toluol in Dinitrotuol $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5(NO_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ über, bei 70° C. schmelzende Krystalle, und dann in Trinitrotoluol $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ bei 82° C. schmelzende Krystalle. Dinitrotoluol giebt, mit Eisen und Essigsäure behandelt, die dem Phenylendiamin (vergl. Seite 302) homologe Base Benzylendiamin $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{14}}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$. Nitrotoluol liefert mit Schwefelammonium Toluidin, Dinitrotoluol Nitrotoluidin. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Toluol bilden sich mehrere Säuren, worunter die der Salicylsäure isomere Oxatolylsäure: $C_{14}H_8O_6$, und Benzoësäure. Auch bei der Einwirkung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure scheint Benzoësäure gebildet zu werden, und bei derselben Behandlung Sulfotoluolsäure Benzoësäure und Nitrotoluol Nitrobenzoësäure zu liefern.

Dinitrotoluol und Trinitrotoluol.

Benzylendiamin u. Nitrotoluidin.

Oxatolylsäure und Nitrodracylsäure.

Behandelt man Toluol mit rauchender Salpetersäure, so erhält man neben Nitrotoluol die mit Nitrobenzoësäure isomere Nitrodracylsäure.

Von Chlorsubstitutionsproducten sind dargestellt:

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{14}}H_5Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\}$
Dichlortoluol	Trichlortoluol

Rauchende Schwefelsäure liefert die Sulfotoluolsäure oder Sulfobenzylsäure:

Sulfotoluolsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime}{H_7} \\ S_2\overset{\prime\prime}{O_4} \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\}O_2$$

Benzylamin.

Syn. Toluidin.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime}{H_7} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Das Toluidin krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die bei 40°C. schmelzen, und bei 198° C. sieden. Es hat einen aromatischen Geruch, brennenden Geschmack, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier, ist in Wasser wenig löslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, flüchtigen, fetten Oelen, Holzgeist und Aceton.

Benzylamin (Toluidin).

Mit Säuren verbindet es sich zu farblosen, leicht krystallisirbaren Salzen, die sich den Anilinsalzen ähnlich verhalten.

Man erhält das Toluidin bei der Behandlung des Nitrotoluols mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:

$$\underset{\text{Nitrotoluol}}{C_{14}H_7NO_4} + 6\,HS = \underset{\text{Toluidin}}{C_{14}H_9N} + 4HO + 6\,S$$

Das Toluidin liefert ähnliche Substitutionsproducte wie das Anilin, doch sind nur einige davon bisher dargestellt: Nitrotoluidin, Aethyltoluidin, Diäthyltoluidin und Triäthylbenzylammoniumoxydhydrat.

Substitutionsproducte.

Ausserdem erwähnen wir die Sulfobenzylaminsäure:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{\prime}{H_7} \end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix} S_2\overset{\prime\prime}{O_4} \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

und Acetylbenzylid:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H_3}O_2 \\ C_{14}\overset{\prime}{H_7} \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Tolyl.

Syn. Xylyl. Toluenyl.

$\overset{\prime}{C_{16}H_9}$ = 1 At. in Verbindungen.

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\prime}{H_9} \\ C_{16}\overset{\prime}{H_9} \end{matrix}\right\}$$ = 2 At. zu 1 Molecül vereinigt.

Von diesem Radical kennt man bis jetzt nur den Alkohol, das Chlorür, das Hydrür, die Nitro- und Sulfurylverbindung, und die Aminbase.

Tolylalkohol.

Syn. Xylylalkohol, Toluenylalkohol.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_9O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\prime}{H_9} \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Weisse bei 58° bis 59° C. schmelzende und bei 217° C. siedende na-

Tolylalkohol.

delförmige Krystalle, wenig löslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sich der Tolylalkohol in das Aldehyd der ihm zugehörigen Toluylsäure.

Man erhält den Toluylalkohol in analoger Weise wie den Benzylalkohol durch Behandlung seines Aldehyds mit alkoholischer Kalilösung:

$$\underset{\text{Toluylaldehyd}}{2(C_{16}H_8O_2)} + KO, HO = \underset{\text{Tolylalkohol}}{C_{16}H_{10}O_2} + \underset{\text{Toluylsaures Kali}}{C_{16}H_7KO_4}$$

Tolylhydrür.

Syn. Xylol. Xylen.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_{10}$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$

Xylol.

Zwischen 128° und 130° C. siedende, ölige, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in ihren Löslichkeitsverhältnissen etc. mit dem Benzol und Toluol übereinstimmend.

Das Xylol ist in dem Oel enthalten, welches aus dem unreinen Holzgeist des Handels durch Wasser abgeschieden wird, ausserdem im leichten Steinkohlentheeröl, im Holztheer und im Erdöl von Burmah (Rangontheer).

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Xylol in

Nitroxylol.

Nitroxylol: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_8(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$ über, eine gelbe ölige, nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit, die mit Reductionsmitteln nach Analogie des Nitrobenzols und Nitrotoluols behandelt, in Xylidin übergeht.

Das so dargestellte

Tolylamin

Syn. Xylidin.

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Xylidin.

ist eine gelbliche, bei 213° bis 214° C. siedende, schwach alkalisch reagirende, ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter röthlicher Färbung rasch oxydirt, und verharzt.

Die Salze sind zum Theil krystallisirbar und reagiren sauer. Das Platindoppelsalz bildet sternförmige Gruppen von kurzen gelben Nadeln.

Durch Behandlung des Xylols mit rauchender Schwefelsäure erhält man die

Sulfotolylsäure.

Sulfotolylsäure $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{16}H_9 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ H \} O_2 \end{matrix}\right.$ zerfliessliche Krystalle.

Durch Behandlung des Nitroxylols mit rauchender Schwefelsäure die

Nitrosulfotolylsäure.

Nitrosulfotolylsäure $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{16}H_8(NO_4) \\ S_2O_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ H \} O_2 \end{matrix}\right.$

nur in den Salzen bekannt.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Tolylalkohol bildet sich nach der Formelgleichung:

$$C_{16}H_{10}O_2 + HCl = C_{16}H_9Cl + 2HO$$

Tolylchlorür $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$ ölige Flüssigkeit.

Cumyl.

$C_{18}H_{11}$ = 1 At. in Verbindungen. $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\C_{18}H_{11}\end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

Von diesem Radical sind ebenfalls nur wenige Verbindungen bekannt: das Hydrür, die Aminbase und einige Derivate.

Cumylhydrür.

Syn. Cumol, Cumen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_{12}$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$

Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, bei 151° C. siedend, im übrigen sich den ihm homologen, bereits abgehandelten Hydrüren der Gruppe vollkommen analog verhaltend. Cumol.

Das Cumol ist im leichten Steinkohlentheer, im Oel des rohen Holzgeistes, im Holztheer, dem Erdöl von Burmah enthalten, und bildet sich ausserdem bei der Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Cumol in

Nitrocumol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}$ über, eine schwere ölige Flüssigkeit, die sich durch reducirende Agentien in Cumidin verwandelt. Nitrocumol

Durch ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure bildet sich aus dem Cumol das

Dinitrocumol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9(NO_4)_2\\H\end{matrix}\right\}$, welches durch Schwefelammonium in Nitrocumidin übergeführt wird. Dinitrocumol.

Cumylamin.

Syn. Cumidin.

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Stark lichtbrechendes öliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, bei niederer Temperatur erstarrend. Leichter als Wasser, darin wenig löslich, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 225° C. und verharzt an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren sauer reagirenden Salzen. Cumidin.

Nitro-cumidin.

Das Cumidin liefert den Aniliden und Anilen analoge Substitutionsderivate.

Das **Nitrocumidin** $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}(NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ stellt gelbliche Schuppen dar, die unter 100° C. schmelzen. Ist ebenfalls eine Salzbasis.

Sulfocumyl-säure.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cumol in **Sulfocumylsäure** $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ übergeführt, die nur in Salzen bekannt ist.

Cymyl.

Syn. Cuminyl.

$C_{20}H_{13}$ = 1 At. in Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\C_{20}H_{13}\end{matrix}\right\}$ = 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

Cymyl.

Das Cymyl isolirt, stellt aus seinen Lösungen krystallisirend, breite, perlmutterglänzende Blätter dar, ist unlöslich in Wasser, löslich aber in heissem Alkohol und Aether, und siedet erst über 360° C.

Man erhält das Cymyl bei der Behandlung des Cymylchlorürs mit Natrium und Ausziehen mit Aether.

Von diesem Radical, dem höchsten der Reihe, kennt man den Alkohol, das Hydrür, die Aminbase und einige Derivate; allein alle diese Verbindungen noch ziemlich unvollkommen.

Cymylalkohol.

Syn. Cuminalkohol.

Nach der Radicaltheorie: $C_{20}H_{13},O,HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Cumin-alkohol.

Der Cuminalkohol stellt eine wasserhelle ölige Flüssigkeit dar von schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei 243° C. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser.

Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über, und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Benzoylchlorür und Kaliumcymylat geben **Benzoësäure-Cymyläther**, der aber nur sehr wenig studirt ist.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cymoylhydrürs oder Cuminols, mit weingeistiger Kalilösung ganz ähnlich dem Benzalkohol erhalten:

$$\underset{\text{Cuminol}}{2\,(C_{20}H_{12}O_2)} + KO,HO = \underset{\text{Cuminsaures Kali}}{C_{20}H_{11}KO_4} + \underset{\text{Cuminalkohol}}{C_{20}H_{14}O_2}$$

Man erhält ihn ferner bei der Behandlung von Cymoylhydrür (Cuminol) mit Natriumamalgam. Bei der Einwirkung von Salzsäuregas verwandelt sich der Cuminalkohol in Cymylchlorür $\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ Cl\end{matrix}\right\}$ nach der Formelgleichung:

$$C_{20}H_{14}O_2 + HCl = C_{20}H_{13}Cl + 2\,HO.$$

Cymylhydrür.

Syn. Cymol, Cymen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{14}$	$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ H\end{matrix}\right\}$

Farbloses, das Licht stark brechendes, öliges Liquidum, angenehm nach Citronen riechend, bei 175° C. siedend, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether. — Cymol.

Ist im Römisch-Camillenöl, dem Oel von *Anthemis nobilis*, zugleich mit Cuminol enthalten, ferner in dem flüchtigen Oel der Samen des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) und im leichten Steinkohlentheer. Aus dem Cuminalkohol erhält man es durch Behandlung mit Kali, aus dem Laurineencamphor durch Einwirkung von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Cymol je nach der Dauer der Behandlung Toluylsäure, Nitrotoluylsäure, Nitrocymol $\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}\widehat{H_{12}(NO_4)}} \\ H\end{matrix}\right\}$ röthlich braune Flüssigkeit, und Terephtalsäure in geringer Menge. — Nitrocymol

Auch ein Dinitrocymol $\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}\widehat{H_{11}(NO_4)_2}} \\ H\end{matrix}\right\}$ und eine Sulfocymylsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ \overset{II}{S_2O_4}\end{matrix}\right\}O_2 \\ H\}O_2\end{matrix}\right.$ sind dargestellt, aber alle diese Verbindungen sind noch ausserordentlich wenig studirt. — Sulfocymylsäure.

Ausserdem sind dargestellt die Aminbasen: — Aminbasen des Cymyls.

$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ \overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ \overset{I}{C_{20}H_{13}} \\ \overset{I}{C_{20}H_{13}}\end{matrix}\right\}N$
Cymylamin (Cymidin)	Dicymylamin	Tricymylamin

Cymylamin erhält man bei der Behandlung des Nitrocymols mit reducirenden Agentien, ausserdem bei der Einwirkung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit auf Cymylchlorür unter stärkerem Drucke. Hierbei werden gleichzeitig mit der primären Base Di- und Tricymylamin gebildet. — Cymylamin.

Dicymyl-amin.

Cymylamin und Dicymylamin sind farblose ölige Flüssigkeiten von eigenthümlichen Geruch, erst über 280°C. und nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und von alkalischer Reaction. Verbinden sich mit Säuren zu leicht löslichen krystallisirbaren Salzen und geben wohlcharakterisirte Platindoppelsalze.

Tricymyl-amin.

Tricymylamin krystallisirt in weissen rhombischen Blättern, die bei 81° C. schmelzen. Ist nicht unzersetzt flüchtig, und zeigt keine alkalische Reaction. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der beiden vorgenannten Basen. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist schwer löslich in Wasser. Das Platindoppelsalz nicht krystallisirbar.

Säure-radicale.

b. Säureradicale.

Benzoyl.

$$C_{14}\overset{|}{H}_5O_2$$

Die Benzoylverbindungen sind sehr zahlreich, und gehören zu den beststudirten der organischen Chemie. Namentlich gilt dies auch von ihren Substitutionsproducten.

Wir wollen, um nicht gegen Plan und Zweck dieses Lehrbuchs zu verstossen, nur die wichtigeren Verbindungen der Benzoylgruppe näher ins Auge fassen.

Benzoylsäure.

Syn. Benzoësäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{14}H_5O_2.O,HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{|}{H}_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Benzoë-säure.

Eigen-schaften.

Die Benzoësäure stellt farblose, perlmutterglänzende, dünne Blättchen und Nadeln dar, welche schwach aromatisch riechen, und einen schwach sauren stechenden Geschmack besitzen. Die Benzoësäure schmilzt bei 121° C. und siedet bei 249°C., indem sie dabei in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° C. in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich aber leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute

an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie mit leuchtender Flamme. Leitet man ihren Dampf durch eine glühende Röhre, so zerfällt sie in Phenylhydrür und Kohlensäure: $C_{14}H_6O_4 = C_{12}H_6 + C_2O_4$. Die verschiedenen chemischen Agentien, die man zu Umsetzungen organischer Verbindungen anzuwenden pflegt, bewirken die Bildung zahlreicher Zersetzungs- und Substitutionsderivate, von denen später die Rede sein wird. In eigenthümlicher Weise aber reagirt der thierische Organismus auf Benzoësäure.

Die Benzoësäure innerlich genommen, verwandelt sich nämlich in Hippursäure, eine stickstoffhaltige im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure, von der weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Benzoësäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoran-, Bergamottöl, den Samen von *Evonymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthoxanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum*, und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure enthalten zu sein.

Bildung.

Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trocknen Destillation der Chinasäure, bei der Reduction dieser Säure durch Jodwasserstoffsäure, endlich beim Kochen der Hippursäure mit Säuren und Alkalien.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt die Benzoësäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Einen zu derartigen Sublimationen passenden Apparat versinnlicht Fig. 6.

Fig. 6.



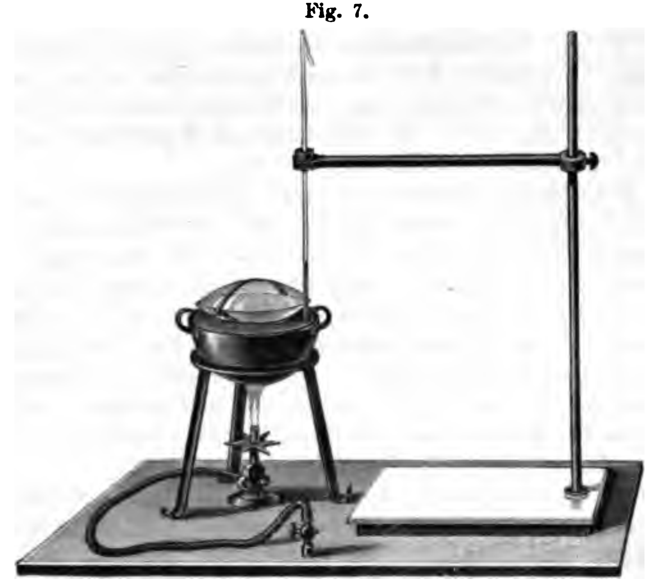
Die sublimirende Benzoësäure sammelt sich in dem Papierhute Fig. 6, das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen und mit Papier überbundenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird.

Zu Sublimationen der Benzoësäure im kleineren Maassstabe, und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 7 (s. f. S.).

Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen gut auf einander schliessenden Uhrgläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Verbindung, schneidet hierauf eine Papierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere Uhrglas, schiebt über beide die Klam-

mer, stellt den so hergerichteten Apparat auf das Kesselchen eines Wasserbades, das hier als Luftbad dient, und in seinem Rande eine Oeffnung zur Aufnahme

Fig. 7.



eines Thermometers besitzt, und erhitzt nun allmählich das Luftbad. Die sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papier-Diaphragma, welches gleichsam als Filter wirkt, und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz, indem man dasselbe mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und abgedampften, benzoësauren Kalk enthaltenden Lösung die Benzoësäure durch Salzsäure ausscheidet, und durch Sublimation reinigt. In ganz ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn.

Flores Benzoës. In der Pharmacie und Medicin findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës*: Benzoëblumen Anwendung.

Benzoësaure Salze.

Ihre allgemeine Formel ist $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$

Benzoësaure Salze. Die benzoësauren Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch stärkere Säuren gefällt. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, indem sich dabei unter anderen Producten Benzol (s. d.) und Benzophenon bildet.

Benzoësaures Kupferoxyd. Das benzoësaure Kupferoxyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$ ist ein blaues, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trocknen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupferoxydul.

Das benzoësaure Silberoxyd $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$ ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen abscheidet. Benzoësaures Silberoxyd.

Aether der Benzoësäure.

Benzoësaures Methyl $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ C_2\overset{I}{H}_3 \end{matrix}\right\} O_2$. Farbloses, angenehm riechendes Oel, bei 198°C. siedend, beinahe unlöslich in Wasser. Benzoësaures Methyl.

Wird durch Destillation von Benzoësäure, Schwefelsäure und Methylalkohol dargestellt.

Benzoësaures Aethyl $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ C_4\overset{I}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_2$ verhält sich dem vorigen ähnlich, siedet bei 203°C. Benzoësaures Aethyl.

Wird durch Destillation von Weingeist, Benzoësäure und Salzsäure erhalten. Dieser Aether ist unter den Producten der trocknen Destillation des Toluharzes enthalten.

Benzoësaures Amyl $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ C_{10}\overset{I}{H}_{11} \end{matrix}\right\} O_2$ zwischen 252° und 284°C. siedende ölige Flüssigkeit. Benzoësaures Amyl

Benzoësaures Phenyl (Benzophenid) $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ C_{12}\overset{I}{H}_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Farblose monoklinometrische Prismen, beim Erwärmen angenehm nach Geranien und Rosen riechend, bei 78°C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Löslich in heissem Weingeist und Aether. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt das benzoësaure Phenyl in benzoësaures Kali und Kaliumphenylat. Benzoësaures Phenyl (Benzophenid).

Dieser Ester bildet sich bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, kann aber auch durch Behandlung von Phenylalkohol und Benzoylchlorür dargestellt werden.

Benzoësäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_5O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \\ C_{14}\overset{I}{H}_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose rhombische, bei 42°C. schmelzende Prismen, die sich bei 310°C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr langsam in Benzoësäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Mit Salzsäure setzt sich das Benzoësäureanhydrid in Benzoësäure und Benzoylchlorür um. Benzoësäure-Anhydrid.

Man erhält das Benzoësäureanhydrid leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natron:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

Auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoësaures Natron und bei der Behandlung von Benzoylchlorür mit Aetzbaryt erhält man es.

Bringt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natron mit den Natronsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man **gemischte** Anhydride, so z. B.:

Gemischte Benzoësäure-Anhydride.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{10}H_7O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

Benzoë-Essigsäure- Benzoë-Valeriansäure- Benzoë-Angelicasäure- Benzoë-Cuminsäure-
Anhydrid u. s. w.

Benzoylsuperoxyd.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{14}H_5O_2), O_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}O_2 . O_2$

Benzoylsuperoxyd.

Glänzende Krystalle, beim Erhitzen sich unter schwacher Explosion zersetzend.

Wird in analoger Weise, wo das Acetylsuperoxyd durch Vermischen von Benzoylchlorür und Baryumsuperoxyd unter Wasser dargestellt.

Benzoyl und Wasserstoff.

Benzoylhydrür.

Syn. **Bittermandelöl**, Benzaldehyd, Aldehyd der Benzoësäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{14}H_5O_2, H$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Bittermandelöl.

Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, und zunächst nur ihrem Ursprung nach zusammengehöriger organischer Verbindungen, — gehört mit zu den interessantesten Stoffen der organischen Chemie.

Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,043 specif. Gew. und 180° C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist brennbar und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es, obgleich sein Siedepunkt bei 180° C. liegt, schon mit den Wasserdämpfen über, eine

Eigenschaft, die es mit allen ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist.

Das reine ist nicht giftig, das käufliche blausäurehaltig und daher giftig.

Das Bittermandelöl ist seinem chemischen Charakter nach ein Aldehyd, und zwar der Aldehyd der Benzoësäure. Zu letzterer steht es in demselben Verhältnisse, wie der Acetylaldehyd zur Essigsäure, der Valerylaldehyd zur Valeriansäure, u. s. w. Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, und geht durch Aufnahme von 2O in Benzoësäure über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} - 2H = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

$$\underset{\text{Benzalkohol}}{C_{14}H_8O_2} - 2H = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + 2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4}$$

Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure. Diese Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt, und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein Ozonträger ist.

Es verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Umgekehrt geht es so wie die übrigen Aldehyde durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam) in den entsprechenden Alkohol: in Benzylalkohol über:

Wird durch H in stat. nasc. in Benzalkohol zurückverwandelt.

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + 2H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_{14}H_8O_2}$$

Erhitzt man Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung, so geht es ebenfalls in Benzylalkohol und in benzoësaures Kali über:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{2(C_{14}H_6O_2)} + KO,HO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_{14}H_8O_2} + \underset{\text{benzoësaures Kali.}}{C_{14}H_5KO_4}$$

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, und mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron die Verbindung $C_{14}H_6O_2, NaO.2SO_2 + 2aq$. Mit Kali liefert es zwar kein Aldehydharz, geht aber in eine krystallisirte isomere Modification: das Benzoïn: $C_{28}H_{12}O_4$, deren Aequivalent sonach doppelt so gross ist wie das des Bittermandelöls, über.

Saures schwefligsaures Benzaldehyd-Natron.

Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoësäure unter Entwickelung von Wasserstoff verwandelt.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Reihe von Substitutionsproducten und anderen Derivaten. Wir werden diejenigen davon, die für

die Entwickelung des Systems wichtig sind, weiter unten noch berühren. Praktisches Interesse besitzen sie nicht.

Das Bittermandelöl tritt im thierischen Organismus als Hippursäure über.

Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint das Bittermandelöl im Harn nicht als solches, sondern als **Hippursäure** wieder.

Bildung.

Bildung. Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstossen und mit Wasser befeuchtet werden. Bekanntlich haben die bitteren Mandeln keinen Geruch; werden sie aber mit Wasser zerstossen, so tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf, ebenso, wenn man sie zwischen den Zähnen zerquetscht. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das Amygdalin: $C_{40}H_{27}NO_{22}$, enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, und gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das Emulsin, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, und der in dem Samen in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie aber bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt, und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser.

	1 Aeq.	Amygdalin =	$C_{40}H_{27}NO_{22}$
+	4 „	Wasser	H_4O_4
			$C_{40}H_{31}NO_{26}$

geben:

2 Aeq.	Traubenzucker	$C_{24}H_{24}O_{24}$
1 „	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$
1 „	Blausäure	C_2HN
		$C_{40}H_{31}NO_{26}$

Warum aus bitteren Mandeln bereitete Mandelmilch giftig wirkt

Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte, und hieraus erklärt sich, warum Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt, und warum käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt, und deshalb blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist.

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albumi-

nate, bei der trocknen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk, bei der Behandlung von Benzoylcyanür mit Wasserstoff in *statu nascendi* und auf verschiedene andere Weise.

Darstellung.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natron (s. o.) mit kohlensaurem Natron.

Aqua Amygdalarum amararum.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amarum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten:

Aqua Laurocerasi.

Aqua Laurocerasi, Kirschlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von Prunus Laurocerasus,

Aqua Cerasorum nigrorum.

Aqua Cerasorum nigrorum, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen mit Wasser.

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin- und Emulsin- haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden. Indem man ihre medicinische Wirksamkeit nach ihrem Blausäuregehalte beurtheilt, besteht die gewöhnliche Prüfung ihres Werthes in der Ermittelung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, Traubenkirschenöl.

Das Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Weitere Derivate des Bittermandelöls.

Bei der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Bittermandelöl entstehen ausserdem noch zahlreiche Derivate, für die vorläufig noch keine rationellen Formeln gegeben werden können, und die wir daher auch nicht in das System einreihen können. Wir führen hier anhangsweise einige derselben an:

Benzoïn

Benzoïn: $C_{28}H_{12}O_4$. Dieser dem Bittermandelöl polymere Körper ist zuweilen im rohen Bittermandelöl schon enthalten, und wird daraus durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, wobei sich das Benzoïn ausscheidet, erhalten. Aus reinem Bittermandelöl erhält man ihn in noch völlig räthselhafter Weise, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt.

Glänzende, farb- und geruchlose Krystalle bei 120°C. schmelzend, und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol.

Desoxydir. Benzoïn.

Desoxydirtes Benzoïn: $C_{28}H_{12}O_2$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn. — Weisse Krystalle, wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Schmilzt bei 45°C. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge verwandelt es sich in Bittermandelöl und Benzoësäure.

Hydrobenzoïn

Hydrobenzoïn: $C_{28}H_{14}O_4$. Entsteht bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl. — Grosse rhombische Tafeln bei 130°C. schmelzend

und bei 300° C. sublimirend. Geht bei der Einwirkung von Salpetersäure in mässiger Wärme in Benzoïn über. Behandelt man es mit stärkerer Salpetersäure oder mit Chlor, so verwandelt es sich in

Benzil.

Benzil: $C_{28}H_{10}O_4$, welches auch bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Benzoïn gebildet wird. — Farblose, sechsseitige, bei 92° C. schmelzende Prismen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Bei der Behandlung mit H in *statu nascendi* verwandelt sich das Benzil wieder in Benzoïn. Erwärmt man es mit alkoholischer Kalilösung, so löst es sich mit violettblauer Farbe, und geht dann unter Entfärbung der Flüssigkeit in

Benzilsäure.

Benzilsäure: $C_{28}H_{12}O_6$, über. Diese Säure bildet sich auch bei der Behandlung von Benzil mit Natriumamylat. Farblose, glänzende, bei 120° C. schmelzende Prismen. Die Säure ist einbasisch und giebt wohlcharakterisirte Salze.

Chlorbenzil.

Chlorbenzil: $C_{28}H_{10}O_2Cl_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzil. Farblose, durchsichtige, bei 71° C. schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt, liefert es Bittermandelöl und benzoësaures Kali.

Hydrobenzamid.

Hydrobenzamid: $C_{42}H_{18}N_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Formelgleichung:

$$3\,(C_{14}H_6O_2) + 2\,NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6\,HO.$$

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Octaëder, die bei 110° C. schmelzen. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich geht es in ein isomeres Alkaloïd: das Amarin, über. Das Amarin bildet in Aether und Alkohol leicht lösliche vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Amarin.

Thiobenzaldin.

Thiobenzaldin: $C_{42}H_{19}NS_4$. Dieser Körper entspricht dem Thialdin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium: $3\,(C_{14}H_6O_2) + NH_3 + 4\,HS = C_{42}H_{19}NS_4 + 6\,HO$. Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von widerlichem Geruch.

Benzoyl und Alkoholradicale.

Benzaceton.

Syn. Benzophenon, Benzoyl-Phenylür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_5O_2 . C_{12}H_5$	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}$

Benzaceton.

Diese auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Product der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks.

Sie stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei 46° C. schmelzen, und bei 315° C. ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzaceton in benzoësaures Natron und Phenylhydrür (Benzol), durch rauchende Salpetersäure wird es in Dinitrobenzaceton übergeführt. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so nimmt es 4 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in einen alkoholartigen Körper von der Formel: $C_{26}H_{10}O_2$: Benzhydrol.

Benzoyl-Aethylaceton.

Syn. Benzoyl-Aethylür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{14}H_5O_2 . C_4H_5$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$

Benzoyl-Aethylaceton.

Angenehm riechendes, stark lichtbrechendes Liquidum, bei 210° C. unzersetzt siedend.

Wurde bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorür erhalten.

Benzoyl und Salzbildner.

Benzoylchlorür.

Syn. Chlorbenzoyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{14}H_5O_2, Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Benzoylchlorür.

Farbloses, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1,196 specif. Gew. und 196° C. Siedepunkt. Sinkt im Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure:

$$C_{14}H_5O_2, Cl + 2\,HO = C_{14}H_6O_4 + HCl.$$

Mit den Alkalisalzen anderer einbasischer Säuren oder benzoësauren Alkalien zusammengebracht, liefert es durch doppelte Zersetzung Anhydride, indem sich gleichzeitig ein Chlormetall bildet.

Man erhält das Benzoylchlorür durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Bittermandelöl, leichter aber durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Phosphorchlorid:

$$C_{14}H_6O_4 + P\,Cl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + H\,Cl + P\,Cl_3O_2.$$

Auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Benzoësäureanhydrid wird es gebildet.

Benzoylbromür und Benzoyljodür.

Mit Bromkalium giebt es

Benzoylbromür $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$ weiche, leicht schmelzbare Krystallblätter.

Mit Jodkalium

Benzoyljodür $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ J \end{matrix}\right\}$ gleichfalls krystallinische, leicht schmelzbare Masse.

Mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium

Benzoylfluorür $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ F \end{matrix}\right\}$ schwere ölige Flüssigkeit, bei 161° C. siedend.

Benzoyl und Schwefel.

Thiobenzoësäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{14}H_5O_2)S, HS$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$

Thiobenzoësäure.

Kleine, farblose rhombische Tafeln, geruch- und geschmacklos, bei 120° C. schmelzend, und in höherer Temperatur sich zersetzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Die Thiobenzoësäure verbindet sich mit Basen zu krystallisirbaren Salzen.

Man erhält die Thiobenzoësäure bei der Einwirkung von Benzoylchlorür auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoylhypersulfid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_5O_2, S_4$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\\C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2\end{matrix}\right\}S_2 . S_2$

Benzoylhypersulfid.

Farblose Prismen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 123° C., stärker erhitzt, wird es zersetzt.

Bildet sich neben einem farblosen Oel beim Erwärmen von Benzoësäureanhydrid im Schwefelwasserstoffgasstrome.

Sulfobenzoylhydrür.

Syn. Sulfobittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_5S_2, H$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime}{H}_5S_2\\H\end{matrix}\right\}$

Sulfobittermandelöl.

Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch, bei 90° C. erweichend und bei höherer Temperatur sich in verschiedene Producte, worunter Schwefelwasserstoff, zersetzend.

Bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium.

Ammoniakderivate des Benzoyls.

Benzoylamid.

Syn. Benzamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen sowie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in benzoësaures Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Die Quecksilberverbindung hat die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \\ Hg \\ H \end{matrix}\right\} N$

Benzamid.

Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natron und Salmiak, endlich bei Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Darstellung.

Das Benzamid liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter die secundären Amide:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \\ C_{12}\overset{|}{H}_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Phenylbenzamid (Benzanilid)

glänzende Blättchen, erhalten durch Einwirkung von Phenylamin auf Benzoylchlorür

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \\ C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Phenyldibenzamid (Dibenzanilid)

u. a. m.

Phenylbenzamid und Phenyldibenzamid.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen.

Die Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen sind ausserordentlich zahlreich, wir heben daher nur die wichtigeren hervor.

Aus der Benzoësäure erhält man bei geeigneter Behandlung die Substitutionsderivate:

Substitutionsderivate der Benzoësäure.

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{\overbrace{H_4 . Cl}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Chlorbenzoësäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{\overbrace{H_4 . Br}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Brombenzoësäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{\overbrace{H_4 . (NO_4)}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Nitrobenzoësäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{\overbrace{H_3 . Cl_2}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Dichlorbenzoësäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{|}{\overbrace{H_3 . 2(NO_2)}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Dinitrobenzoësäure

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 . \overset{|}{\overbrace{Cl(NO_4)}}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Nitrochlorbenzoësäure

Die Nitrobenzoësäure geht im Organismus in Nitrohippursäure über.

Die Nitrobenzoësäure stellt weisse Nadeln und Blättchen dar, welche bei 127° C. schmelzen, bei stärkerem Erwärmen sublimiren. Durch Schwefelammonium wird sie in Benzaminsäure verwandelt; im thierischen Organismus geht sie in Nitrohippursäure über. Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so entsteht eine neue Säure: Azobenzoësäure: $C_{14}H_4NO_4$. Diese verwandelt sich durch fortgesetzte Einwirkung von Reductionsmitteln in Hydrazobenzoësäure: $C_{14}H_6NO_4$.

Ersetzt man mittelst Natriumamalgam in der Chlorbenzoësäure das Chlor durch Wasserstoff, so erhält man nicht gewöhnliche Benzoësäure, sondern die damit isomere Salylsäure.

Substitutionsderivate des Bittermandelöls,

Aus dem Bittermandelöl sind dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)S_2 \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\}$$

Nitrobittermandelöl — Nitrosulfobittermandelöl — Chlorbenzol.

des Benzacetons und Benzamids.

Aus dem Benzaceton und dem Benzamid:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_3.2(NO_4)O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4.(NO_4)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_4.(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Dinitrobenzaceton — Nitrobenzamid — Benzintranilid

u. a. m.

Chlorbenzol ist mit dem Dichlortoluol (vergl. S. 306.) identisch, und wird durch Destillation von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid erhalten. Man kann es betrachten als das Chlorür des zweiatomigen Radicals $\overset{\shortparallel}{C_{14}}H_6$ (Benzylen) und dann erhält es die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{14}H_6} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Essigsäure-Benzylenäther.

Dafür spricht in der That sein chemisches Verhalten. Behandelt man es nämlich mit essigsaurem Silberoxyd, so liefert es

Essigsäure-Benzylenäther: $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{14}H_6} \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{14}H_6} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2\right) = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{14}H_6} \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} Ag_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Kali zerlegt diese Verbindung aber wieder in Bittermandelöl und Essigsäure. Auch das Chlorbenzol wird in alkoholischer Lösung durch salpetersaures Silber wieder in Bittermandelöl verwandelt.

Salylsäure.

Salylsäure: $C_{14}H_6O_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Diese der Benzoësäure isomere Säure bildet sich auf mehrfache Weise; so bei der Reduction der Monochlorbenzoësäure mit Natriumamalgam, und bei der Behandlung des Productes, welches man durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorchlorid erhält, mit kochendem Wasser, wobei sich dasselbe in Chlorsalylsäure: $C_{14}H_5ClO_4$, und Salzsäure zerlegt. Diese der Chlorbenzoësäure isomere Säure geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Salylsäure über. Die Salylsäure unterscheidet sich von der Benzoësäure durch Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und die Krystallform und den Krystallwassergehalt ihres Kalksalzes. Sie kry-

stallisirt nicht deutlich, schmilzt um einige Grade früher, bei 119° C. (Benzoësäure bei 121° C.), ist löslicher in Wasser, und ihr Kalksalz, welches in Warzen sich ausscheidet, hat 3 Aeq. Krystallwasser. Die Chlorsalylsäure geht durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure über.

Toluyl.

$C_{16}\overset{|}{H}_7O_2$.

Von diesem Radical sind nur wenige Verbindungen bekannt.

Toluylsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_7O_2.O,HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{|}{H}_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Toluylsäure

Feine weisse Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen über 100° C. schmelzend und hierauf unzersetzt sublimirend.

Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalk Toluol: $C_{14}H_8$:

$$C_{16}H_8O_4 + 2\,CaO = C_{14}H_8 + 2\,(CaO,CO_2).$$

geht im thierischen Organismus in die der Hippursäure homologe Tolursäure über.

Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippursäure homologe Tolursäure: $C_{20}H_{11}NO_6$, die demnach als Tolacetamidosäure aufgefasst werden kann.

Mit Basen bildet sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Toluylsäure durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure:

$$\underset{\text{Cymol}}{C_{20}H_{14}} + 16\,O = \underset{\text{Toluylsäure}}{C_{16}H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 4\,H\,O.$$

Substitutionsderivate.

Von Substitutionsproducten der Toluylsäure sind dargestellt:

$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{|}{\overbrace{H_6(NO_4)}}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Nitrotoluylsäure

$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{|}{\overbrace{H_5(NO_4)_2}}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Dinitrotoluylsäure

Toluylhydrür.

Syn. Aldehyd der Toluylsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_7O_2.H$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{|}{H}_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$

Toluylhydrür.

Noch wenig studirte bei 204° C. siedende ölige Flüssigkeit, mit zweifach schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen gebend.

Wird bei der Destillation eines Gemenges von toluylsaurem und ameisensaurem Kalk erhalten.

Alphatoluylsäure $C_{16}H_8O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Diese der Toluylsäure isomere Säure wird bei der Zersetzung einer weiter unten zu beschreibenden Säure: der **Vulpinsäure**, $C_{38}H_{14}O_{10}$, durch Barytwasser erhalten. Ausserdem erhält man sie auch beim Kochen von Benzylcyanür mit Kali.

Farblose breite Blätter, bei 76,5°C. schmelzend und bei 265°C. siedend. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert sie Bittermandelöl.

Cumoyl.

$C_{18}H_9O_2$

Von diesem Radical ist vorläufig nur eine Verbindung bekannt, die

Cumoylsäure.

Syn. Homotoluylsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_9O_2.O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Cumoylsäure. Farblose, grosse, glänzende vierseitige Prismen, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen, von intensiv saurem Geschmack, schon bei 51°C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend und stärker erhitzt siedend. Die Cumoylsäure riecht unangenehm aromatisch, löst sich wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Die Cumoylsäure bildet mit Basen krystallisirbare zum Theil in Wasser lösliche Salze.

Die Cumoylsäure wird durch Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Zimmtsäure oder Reduction einer aus Zimmtsäure durch Einwirkung von Brom entstehenden bromhaltigen Säure, $C_{18}H_8O_4Br_2$, mittelst Natriumamalgam erhalten:

$$C_{18}H_8O_4Br_2 + 4H = C_{18}H_{10}O_4 + 2HBr.$$

Dibromcumoylsäure. Die bromhaltige Säure aber kann als **Dibromcumoylsäure**: $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7Br_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachtet werden.

Ein näheres Studium der Cumoylsäure muss lehren, ob die Cumoylsäure der Toluyl- und Benzoësäure, oder ob sie der Salyl- und Alphatoluylsäure homolog ist, wofür ihr niederer Schmelzpunkt zu sprechen scheint.

Cymoyl.

Syn. Cuminyl.

$C_{20}H_{11}O_2$

Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt

Cymoylsäure.

Syn. Cuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{11}O_2, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Dem Cymyl- oder Cuminalkohol entsprechende Säure.

Cymoylsäure. Farblose Nadeln oder Blättchen, bei 113° C. schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend; in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich.

Bildet mit Basen die **cymoylsauren Salze**, die meist krystallisirbar, und zum Theil in Wasser löslich sind.

Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cymoylsäure in Cumol und Kohlensäure:

$$C_{20}H_{12}O_4 = C_2O_4 + C_{18}H_{12}.$$

Durch Kochen mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie in **Insolinsäure**, $C_{18}H_8O_8$, und **Terephtalsäure**, $C_{16}H_6O_8$, verwandelt.

Beim Durchgang durch den Organismus geht die Cymoylsäure unverändert in den Harn über.

Man erhält die Cymoylsäure, indem man auf geschmolzenes Aetzkali Cuminaldehyd oder Römisch-Kümmelöl tropfen lässt, die Masse in Wasser löst, und aus der Lösung die Cymoylsäure durch Salzsäure fällt. Auch bei der Behandlung von Cuminalkohol (Cymylalkohol) mit Kalihydrat wird die Säure erhalten.

Cymoylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{11}O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \end{matrix}\right\}O_2$

Cymoylsäureanhydrid. Dickes, farbloses Oel, mit der Zeit sich in glänzende rhombische Krystalle verwandelnd, und an feuchter Luft in Cymoylsäure übergehend. Durch Ammoniak wird es in Cuminamid übergeführt.

Wird erhalten bei der Behandlung von Cymoylchlorür mit cymoylsaurem Natron, oder bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf letzteres:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ Na \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

Gemischte Anhydride. Auch mehrere gemischte Anhydride des Cymoyls sind dargestellt, unter andern:

$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ C_4\overset{|}{H}_3O_2 \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ C_{14}\overset{|}{H}_{13}O_2 \end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{|}{H}_{11}O_2 \\ C_{14}\overset{|}{H}_5O_2 \end{matrix}\right\}O_2$
Cymoylessigsäure-Anhydrid	Cymoylönanthylsäure-Anhydrid	Cymoylbenzoësäure-Anhydrid

Cymoylhydrür.

Syn. Cuminylaldehyd, Cuminaldehyd. **Cuminol.**

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{11}O_2, H$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{+}{H}_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Cuminol.

Oelige, aromatisch nach Kümmelöl riechende, scharf und brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 320° C. siedend. Verhält sich wie ein Aldehyd. Entsteht aus dem Cuminalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, geht durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, Kalihydrat, auch schon beim Kochen an der Luft unter Aufnahme von 2 O in Cymoylsäure über, und verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien.

Mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat erwärmt, geht das Cuminol in Cymoylsäure und Cuminalkohol über:

$$\underset{\text{Cuminol}}{2\,(C_{20}H_{12}O_2)} + KO, HO = \underset{\text{Cymoylsaures Kali}}{C_{20}H_{11}KO_4} + \underset{\text{Cymylalkohol}}{C_{20}H_{14}O_2}$$

Ist ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls.

Das Cuminol ist ein Bestandtheil, und zwar der sauerstoffhaltige des Römisch-Kümmelöls, des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum*, welches ausserdem noch Cymol enthält.

Man stellt das Cuminol aus dem Römisch-Kümmelöl dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, und das sich in Krystallen abscheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natron durch kohlensaures Natron zerlegt.

Cymoylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{11}O_2, Cl$	$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{+}{H}_{11}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Cymoylchlorür.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, zwischen 256° und 258° C. siedend; an feuchter Luft und durch Behandlung mit Kalilauge zerfällt es in Salzsäure und Cymoylsäure. Alkohol verwandelt es in Cymoylsäure-Aether, cymoylsaures Natron in Cymoylsäureanhydrid, Ammoniak in Cuminamid. Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cymoylsäure.

Cymoylamid.

Syn. Cuminamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{+}{H}_{11}O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Cuminamid.

Lange Nadeln oder glänzende Tafeln, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Säuren und Alkalien auch beim Kochen nur schwierig zersetzt.

Bildet sich beim Erhitzen von cymoylsaurem Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr, bei der Einwirkung von Cymoylsäureanhydrid auf Ammoniak, oder von kohlensaurem Ammoniak auf Cymoylchlorür.

Behandelt man das Cymoylchlorür mit Phenylamin, so erhält man das

Cuminanilid $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Substitutionsproducte.

Von Substitutionsproducten der Cymoylreihe sind folgende zu erwähnen:

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{10} . ClO_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Chlorcuminaldehyd

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{10} . Br\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Bromcuminaldehyd

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{10} . (NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Nitrocymoylsäure

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_9 . 2(NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Dinitrocymoylsäure

Sie bieten kein praktisches Interesse dar.

Homocymoyl.

Syn. Homocuminyl.

$C_{22}H_{13}O_2$

Radical der

Homocymoylsäure.

Syn. Homocuminsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{22}H_{13}O_2 . O, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{22}H_{13}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Homocymoylsäure.

Nadelförmige, bei 52° C. zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oele schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in öligen Tropfen aus, die später krystallinisch erstarren. Röthet Lackmus.

Bildet mit Basen krystallisirbare zum Theil in Wasser lösliche Salze.

Die Homocymoylsäure wurde bisher auf einem einzigen Wege durch Behandlung von Cymylcyanür, $C_{20}H_{13}, C_2N$, mit Kalilauge in der Wärme erhalten:

$$C_{22}H_{13}N + 4\,HO = C_{22}H_{17}NO_4$$

Cymylcyanür (Homocymonitril) — Homocymoylsaures Ammoniumoxyd

So wie für die Cumoylsäure ist es auch für die Homocymoylsäure zweifelhaft, ob sie der Cymoylsäure wirklich homolog ist. Wahrscheinlich sind beide Säuren eigentlich homolog der Alphatoluylsäure und der Salylsäure.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Vierte Gruppe.

lgemeine trach- ıgen.

Es erscheint zweckmässig, die nachstehenden, allerdings theilweise nur sehr wenig gekannten einatomigen Alkohol- und Säureradicale in eine Gruppe zusammenzufassen, obgleich sie keine homologe Reihe bilden und auch sonst ihr Zusammenhang ein ziemlich loser ist. Zur Phenyl- und Benzoylgruppe stehen einige davon in sehr naher Beziehung, während andere sich den Salicylverbindungen näher anschliessen. Sie finden jedenfalls gewissermaassen als Anhang zur vorstehenden Reihe hier ihre passendste Stelle.

Diese Radicale sind:

Alkoholradicale:		Säureradicale:	
Styryl	$C_{18}H_9$	Cinnamyl	$C_{18}H_7O_2$
Anisyl	$C_{16}H_9O_2$ (?)	Anisoyl	$C_{16}H_7O_4$
Naphtyl	$C_{20}H_7$	Cumaryl	$C_{18}H_7O_4$
		Oxynaphtyl	$C_{20}H_5O_4$

Am vollständigsten studirt sind die Derivate und Verbindungen des Styryls und Cinnamyls, welche beiden Radicale zu einander genau im selben Verhältnisse stehen, wie das Benzyl zum Benzoyl, oder wie das Aethyl zum Acetyl. Das Anisyl wäre das erste Beispiel eines sauerstoffhaltigen Alkoholradicals und wir würden in der That Anstand nehmen, ihm in dieser Gruppe einen Platz einzuräumen, wenn nicht die Berechtigung seiner Existenz gerade in den neueren Untersuchungen eine starke Stütze fände. Dem ungeachtet aber ist die Frage über die Molekularconstitution des Anisalkohols als eine ein- für allemal abgeschlossene nicht zu betrachten.

Unsere Kenntnisse über die vom Naphtyl und dem Oxynaphtyl sich ableitenden Verbindungen sind noch sehr fragmentarisch, und die Stellung dieser Radicale im System noch sehr isolirt, doch aber glauben wir sie hier am Passendsten einzureihen.

Die den Säureradicalen der Gruppe entsprechenden einbasischen Säuren sind folgende:

Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Anissäure	$C_{16}H_8O_6$
Cumarsäure	$C_{18}H_8O_6$
Oxynaphtylsäure	$C_{20}H_6O_6$

Von ihnen sind wiederum die Zimmtsäure und Anissäure am genauesten studirt.

a. Alkoholradicale.

Styryl.

$C_{18}H_9$ = 1 At. in Verbindungen $\left.\begin{matrix} C_{18}'H_9 \\ C_{18}'H_9 \end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

Angenommen im

Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol, Styryloxydhydrat, Styron.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_9O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{18}'H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33° C. schmelzend, und bei 250° C. sich unzersetzt verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Styrylalkohol, Styron.

Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über:

$$\underset{\text{Zimmtalkohol}}{C_{18}H_{10}O_2} - 2\ H = \underset{\text{Zimmtaldehyd}}{C_{18}H_8O_2}$$

$$\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{C_{18}H_8\ O_2} + 2\ O = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_{18}H_8O_4}$$

Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure giebt, wie es scheint, Zimmtäther oder Styryloxyd.

Man erhält den Zimmtalkohol oder Styrylalkohol durch Behandlung des zimmtsauren Styryläthers (Styracin) mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Styracin}}{C_{36}H_{16}O_4} + KO, HO = \underset{\text{Zimmtsaures Kali}}{C_{18}H_7KO_4} + \underset{\text{Styrylalkohol}}{C_{18}H_{10}O_2}.$$

Anisyl.

$C_{16}H_9O_2$ = 1 At. in Verbindungen $\left.\begin{matrix} C_{16}'H_9O_2 \\ C_{16}'H_9O_2 \end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt

Dieses sauerstoffhaltige Radical wird angenommen in dem Anisalkohol und seinen Derivaten.

Anisylalkohol.

Syn. Anisalkohol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_9O_2, O.HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Anisalkohol.

Unter + 23° C. harte, weisse glänzende Nadeln, über dieser Temperatur schwere ölige Flüssigkeit von süsslichem, spirituösem Geruch und brennendem Geschmack, bei 248° bis 250° C. siedend. Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keinen Sauerstoff auf, verwandelt sich aber erhitzt unter Absorption von Sauerstoff in Anisoylhydrür (sein Aldehyd), welches seinerseits unter Aufnahme von Sauerstoff durch Oxydationsmittel in Anisoylsäure übergeht:

$$\underset{\text{Anisalkohol}}{C_{16}H_{10}O_4} + 2\,O = \underset{\text{Anisoylhydrür}}{C_{16}H_8O_4} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Anisoylhydrür}}{C_{16}H_8O_4} + 2\,O = \underset{\text{Anisoylsäure}}{C_{16}H_8O_6}$$

Durch Einwirkung von Kalium scheint aus dem Anisalkohol Kalium-Anisylat $\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$, und durch Chlorwasserstoffgas Anisylchlorür $\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ zu entstehen, doch sind diese Verbindungen nicht analysirt.

Man erhält den Anisalkohol aus dem Anisoylhydrür, seinem Aldehyde, in derselben Weise, wie man aus dem Benzoylhydrür (Bittermandelöl) den Benzylalkohol darstellt. Durch Behandlung nämlich mit einer alkoholischen Kalilösung, wobei gleichzeitig anisoylsaures Kali gebildet wird:

$$\underset{\text{Anisoylhydrür}}{2\,(C_{16}H_8O_4)} + KO, HO = \underset{\text{Anisylalkohol}}{C_{16}H_{10}O_4} + \underset{\text{Anisoylsaures Kali}}{C_{16}H_7KO_6}$$

Anisylamin und Dianisylamin.

Es sind ausserdem zwei Aminbasen dargestellt, in welchen das Radical des Anisalkohols angenommen wird:

$$\underset{\text{Anisylamin}}{\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Dianisylamin}}{\left.\begin{matrix} C_{16}H_9O_2 \\ C_{16}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

Beide reagiren stark alkalisch und geben mit Salzsäure krystallisirbare Salze und mit Platinchlorid gelbe krystallisirte Doppelverbindungen.

Sie bilden sich bei der Behandlung des Anisylchlorürs mit einer alkoholischen Ammoniaklösung.

N a p h t y l.

$C_{20}H_7$ = 1 At. in Verbindungen. $\left.\begin{matrix} C_{20}' H_7 \\ C_{20}' H_7 \end{matrix}\right\}$ 2 At. zu einem Molecül vereinigt.

Der dieses Radical enthaltende Alkohol ist noch nicht dargestellt, doch besitzt es alle sonstigen Charaktere eines einatomigen Alkoholradicals, es lässt sich in das Molekül des Ammoniaks einführen, und giebt dabei eine Verbindung von allen Eigenschaften einer Aminbase, die sehr viele Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Phenylamins zeigt. Auch sein Hydrür: das Naphtalin, zeigt eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Phenylhydrür (Benzol).

Der Ausgangspunkt für alle übrigen Derivate des Naphtyls ist das

Naphtylhydrür.

Syn. Naphtalin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_7, H$	$\left.\begin{matrix} C_{20}' H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$

Naphtalin.

Grosse, farblose Krystallblätter von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Das Naphtalin schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C. und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation erfolgt aber auch schon bei niedrigerer Temperatur. So wie die ätherischen Oele, zu denen es gewissermaassen auch gezählt werden kann, geht es bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. An der Luft erhitzt verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naphtalin entstehen ausserordentlich zahlreiche Derivate, in welchen entweder das Radical Naphtyl noch als solches enthalten ist, oder die als Substitutionsproducte aufzufassen sind. In der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen, deren das Naphtalin unter der Einwirkung chemischer Agentien fähig ist, steht es dem Phenylhydrür am nächsten, dem es überhaupt in seinem Verhalten auffallend und auch darin gleicht, dass es selbst wieder gewissermaassen als ein zweiatomiges Radical fungiren kann. So verbindet es sich durch Addition mit 2 Aeq. Chlor und Brom zu $C_{20}H_8Cl_2$ und $C_{20}H_8Br_2$, Naphtalinchlorür und Naphtalinbromür.

Vorkommen.

Das Naphtalin ist ein Product der trocknen Destillation zahlreicher organischer Stoffe, wenn dieselben starker Glühhitze ausgesetzt werden. Namentlich ist es aber in reichlicher Menge im Steinkohlentheer enthalten

und findet sich zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen des Gasbereitungsapparates sublimirt.

ırstellung.

Aus dem Steinkohlentheer erhält man es durch die Destillation desselben. Dabei gehen zuerst verschiedene flüchtige Oele über, später folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, aber noch sehr unrein ist. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Sublimation, oder auch wohl durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

Zusammengesetzte Aether des Naphtyls.

ısammengesetzte ıther des ıphtyls.

Von solchen sind dargestellt: Cyansäure- und Sulfocyansäure-Naphtyläther, die wir später betrachten werden, und

$$\text{Naphtylchlorür} \quad \left.\begin{matrix} C_{20}'H_7 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

farbloses, ohne Zersetzung siedendes Oel, mit heisser Schwefelsäure Chlorsulfonaphtalinsäure gebend.

Wird erhalten, wenn man Naphtalinchlorür, $C_{20}H_8Cl_2$, mit weingeistiger Kalilösung kocht und Wasser zufügt, wo sich das Naphtylchlorür abscheidet.

Naphtylamin.

Syn. Naphtalidin.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}'H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ıphtylıin.

Feine, platte, farblose Prismen von unangenehmem Geruch, bei 50° C. schmelzend und bei 300° C. unzersetzt sublimirend. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es reagirt nicht alkalisch, vereinigt sich aber mit Säuren zu leicht und schön krystallisirenden Salzen, die an der Luft roth werden.

Man erhält das Naphtylamin in ganz analoger Weise wie das Phenylamin, durch Reduction nämlich von Nitronaphtalin mittelst Schwefelwasserstoff oder Essigsäure und Eisen:

$$C_{20}H_7NO_4 + 6\,HS = C_{20}H_9N + 4\,HO + 6\,S.$$

Auch bei der Zersetzung der thionaphtamsauren Salze (s. unten) durch Säuren wird es gebildet.

Das Naphtylamin zeigt in seinem chemischen Verhalten die auffallendste Analogie mit dem Anilin (Phenylamin).

So giebt es mit Aethyljodür erwärmt die Imidbase

$$\text{Naphtyläthylamin} \quad \left.\begin{matrix} C_{20}'H_7 \\ C_4'H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

und liefert in geeigneter Weise behandelt den Aniliden entsprechende secundäre Amide, von welchen wir nachstehende anführen:

Secundäre Amide des Naphthyls.

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2H}\,O_2 \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}\,O_2 \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}\,O_2 \\ (C_{20}\overset{I}{H_7})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Formylnaphtylamid (Formonaphtid) — Naphtylcarbamid (Naphtylharnstoff) — Dinaphtylcarbamid

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}\,S_2 \\ (C_{20}\overset{I}{H_7})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}\,S_2 \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \\ C_6\,H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2}\,S_2 \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \\ C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_4}\,O_4 \\ (C_{20}\overset{I}{H_7})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Dinaphtylsulfocarbamid — Allylnaphtylsulfocarbamid — Phenylnaphtylsulfocarbamid — Dinaphtyloxamid

Auch gegen gasförmiges Chlorcyan verhält sich das Naphtylamin so wie das Anilin. So wie letzteres damit Cyanophenyldiamin giebt, so giebt Naphtylamin in gleicher Weise behandelt Cyannaphtyldiamin oder Menaphtylamin:

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2}N \\ (C_{20}\overset{I}{H_7})_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Naphtylamin bildet sich die krystallisirbare Diaminbase:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{I}{H_7} \\ \overset{III}{N} \\ H \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \end{matrix}\right\} N_2$$

Azodinaphtyldiamin

deren Entstehung man sich durch die Annahme erklären kann, dass in 2 Aeq. Naphtylamin 3 Aeq. H durch 1 Aeq. N, welches dreiatomig ist, vertreten werden.

Diese Base geht bei Behandlung mit Benzoylchlorür in Benzoylazodinaphtyldiamin:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{I}{H_7} \\ \overset{III}{N} \\ C_{14}\overset{I}{H_5}\,O_2 \\ C_{20}\overset{I}{H_7} \end{matrix}\right\} N_2$$

über.

Endlich giebt das Naphtylamin bei der Behandlung mit Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln, bei der Behandlung mit Zinn- und Quecksilberchlorid, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und dergl. blaue, rothe und violette Farbstoffe, welche denen des Anilins sehr ähnlich sind.

Das Naphtylamin liefert ähnliche Farbstoffe wie das Anilin.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtylverbindungen.

Sulfo-naphtalin.

Wenn man Schwefelsäureanhydrid auf Naphtalin einwirken lässt, so erhält man das dem Sulfobenzid entsprechende Sulfonaphtid oder Sulfonaphtalin:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{\prime}{H}_7 \\ \overset{\prime\prime}{S_2}O_4 \\ C_{20}\overset{\prime}{H}_7 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \text{ Typus}$$

Naphtyl-dithion-säure.

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure aber bildet sich die der Aethyldithionsäure entsprechende Naphtyldithionsäure (Naphtylschweflige Säure, Sulfonaphtalinsäure):

$$\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{\prime}{H}_7 \\ \overset{\prime\prime}{S_2}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \text{Typus} \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$$

Diese Säure bildet bei 85° bis 90° C. schmelzende Krystalle, die sich bei stärkerem Erwärmen zersetzen; sie löst sich in Wasser und Weingeist, und bildet mit Basen krystallisirbare Salze. Auch der Aethyläther, das Chlorür und das Amid der Säure sind dargestellt.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate der Naphtylverbindungen.

Gechlorte etc. Derivate des Naphtalins.

Dieselben sind ausserordentlich zahlreich. Wir geben daher hier nur eine Uebersicht derselben.

Bei der Einwirkung des Chlors auf Naphtalin entstehen zuerst chlorhaltige Derivate durch Addition, indem, wie bereits erwähnt, das Naphtalin sich wie ein zweiatomiges Radical verhält. Bei lange dauernder Einwirkung des Chlors aber wird ein Aequivalent Wasserstoff nach dem andern herausgenommen und durch Chlor ersetzt. Ganz ähnlich verhält sich das Brom.

Chlorhaltige Derivate des Naphtalins sind:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{20}H_8} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$
Naphtalinchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{20}H_8} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl_2$$
Naphtalinchlorid

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{20}H_7Cl} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl_2$$
Gechlortes Naphtalinchlorid

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{20}H_6Cl_2} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl_2$$
2fach gechlortes Naphtalinchlorid

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_7} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Naphtylchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_6Cl} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Chlornaphtylchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_5Cl_2} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Dichlornaphtylchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_4Cl_3} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Trichlornaphtylchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_2Cl_5} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Pentachlornaphtylchlorür

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}H_7} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$
Perchlornaphtylchlorür

Durch Einwirkung von Brom kann man alle correspondirenden Bromderivate darstellen, ausserdem aber noch folgende gemischte Derivate:

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_7Br \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Bromnaphtalinchlorür

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5Br_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$ Tribromnaphtalinbromür

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_8 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl, Br$ Naphtalinmonobromchlorid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6Br_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl_2$ Dibromnaphtalinchlorid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6Cl_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}, Br_2$ Dichlornaphtalinbromid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6 . Cl . Br \\ Br_2 \end{matrix}\right\}, Br_2$ Chlorbromnaphtalinbromid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6Br_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}, Br_2$ Dibromnaphtalinbromid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5Br_2 . Cl \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}, Cl_2$ Dibromchlornaphtalinchlorid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5 . Br_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}, Br_2$ Tribromnaphtalinbromid

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5Cl_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$ Dichlornaphtylbromür

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_4Cl_3 \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$ Trichlornaphtylbromür

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_4Cl_2Br \\ Br \end{matrix}\right\}$ Dichlorbromnaphtylbromür

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_3Cl_2Br_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Dichlordibromnaphtylchlorür

Gechlortes Naphtalinchlorid mit Salpetersäure behandelt liefert Chloroxynaphtylsäure (Chlornaphtalinsäure): $C_{20}H_5ClO_6$, nach folgender Formelgleichung:

$$C_{20}H_7Cl_5 + 2\,HO + 4\,O = C_{20}H_5ClO_6 + 4\,HCl.$$

Bei der Einwirkung von Chlor und von Brom auf Naphtyl-Dithionsäure (Sulfonaphtalinsäure) entstehen:

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6Cl \\ \overset{II}{S_2O_4} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Chlorsulfonaphtalinsäure

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6Br \\ \overset{II}{S_2O_4} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Bromsulfonaphtalinsäure

Auch Di-, Tri- und Tetrachlorsulfonaphtalinsäure sind dargestellt.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin und seine Derivate entstehen:

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$ Nitronaphtalin

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5 . 2(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$ Dinitronaphtalin

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_4 . 3(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}$ Trinitronaphtalin

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6 . NO_4 \\ \overset{II}{S_2O_4} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Nitrosulfonaphtalinsäure

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_5 . 2(NO_4) \\ \overset{II}{S_2O_4} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Dinitrosulfonaphtalinsäure

Das **Nitronaphtalin** liefert bei der Behandlung mit reducirenden Agentien (Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder H in *statu nascendi*) **Naphtylamin** (vergl. S. 336). Bei der Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak dagegen

Thionaphtamsäure und Naphtionsäure.

$$\text{Thionaphtamsäure} \quad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right. \qquad \text{Typus} \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right.$$

gleichzeitig bildet sich die isomere **Naphtionsäure**. Ihre Bildung erfolgt in nachstehender Weise:

$$\underset{\text{Nitronaphtalin}}{C_{20}H_7NO_4} + 6SO_2 + 2HO = \underset{\substack{\text{Thionaphtamsäure} \\ \text{(Naphtionsäure)}}}{C_{20}H_9NS_2O_6} + 4SO_3$$

Die **Thionaphtamsäure** ist im freien Zustande nicht bekannt. So wie sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, zerfällt sie in Naphtylamin und Schwefelsäure:

$$C_{20}H_9NS_2O_6 = 2SO_3 + C_{20}H_9N$$

Ihre Salze sind krystallisirbar und in Wasser löslich. Die **Naphtionsäure** lässt sich aber aus ihren Salzen als weisses in Wasser und Weingeist wenig lösliches Pulver abscheiden, und ist überhaupt sehr beständig. Ihre Salze krystallisiren leicht und ihre Lösungen bieten die Erscheinung der Fluorescenz dar.

Behandelt man **Dinitronaphtalin** mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder H in *statu nascendi*, so geht es in die schwache Basis

Naphtidin.

$$\text{Naphtylendiamin (Naphtidin)} \quad \left.\begin{matrix} C_{20}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

über.

Naphtylendiamin krystallisirt in glänzenden gelben Prismen, die bei 160° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Bildet mit Säuren schwer lösliche krystallisirbare Salze.

b. Säureradicale.

Cinnamyl.

$$C_{18}H_7O_2$$

Von diesem dem Styryl entsprechenden Säureradical sind nachstehende Verbindungen bekannt:

Cinnamylsäure.

Syn. Zimmtsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_7O_2.O,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{18}\overset{\text{I}}{H}_7 O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Farblose rhombische Prismen, bei 137° C. schmelzend, bei 290° C. unter partieller Zersetzung kochend, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter aber in kochendem und in Alkohol. Zimmtsäure

Die Zimmtsäure ist die eigenthümliche Säure des Styrylalkohols. Letzterer geht unter Verlust von 2 H in sein Aldehyd: Cinnamylhydrür, und dieses unter Aufnahme von 2 O in Zimmtsäure über:

$$\underset{\text{Styrylalkohol}}{C_{18}H_{10}O_2} - 2\,H = \underset{\text{Cinnamylhydrür}}{C_{18}H_8O_2}$$

$$\underset{\text{Cinnamylhydrür}}{C_{18}H_8O_2} + 2\,O = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_{18}H_8O_4}$$

Die Zimmtsäure wird durch die meisten zersetzenden Agentien in Benzoylverbindungen verwandelt; so zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_{18}H_8O_4} + 4\,HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + 2\,H$$

Sie verhält sich in dieser Beziehung den Säuren der Oelsäuregruppe ähnlich (vergl. S. 272), und so wie diese als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Vinyl C_4H_3 ersetzt ist, so kann man die Zimmtsäure betrachten als Benzoësäure, in der 1 Aeq. nichttypischen Wasserstoffs durch Vinyl C_4H_3 ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4.\widehat{}(\overset{\text{I}}{C}_4H_3)\,O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Zimmtsäure

Bleisuperoxyd verwandelt sie in Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd, chromsaures Kali und Schwefelsäure in Bittermandelöl, Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure u. s. w.

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* wird sie in Cumoylsäure (Homotoluylsäure) verwandelt, indem sie 2 H durch Addition aufnimmt:

$$C_{18}H_8O_4 + 2\,H = C_{18}H_{10}O_4$$

Dieselbe Umwandlung erleidet sie auf indirectem Wege, wenn man sie mit Brom behandelt, wobei durch Addition von 2 Br eine krystallisirbare Säure von der Formel $C_{18}H_8Br_2O_4$ entsteht, — und die letztere der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt (vergl. S. 328).

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, die übrigen dagegen schwer löslich oder unlöslich sind.

Vorkommen.

Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax, im Perubalsam, in altem Zimmtöl, im Tolubalsam und zuweilen im Benzoëharz enthalten und bildet sich durch Oxydation des Styrylalkohols und seines Aldehyds: des Cinnamylhydrürs.

Darstellung.

Man erhält sie am besten aus dem Storax, indem man denselben mit kohlensaurem Natron auskocht, die Lösung filtrirt, und durch Salzsäure die Zimmtsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Künstliche synthetische Darstellung der Zimmtsäure.

Auf synthetischem Wege lässt sich künstlich die Zimmtsäure durch längeres Erhitzen von äquivalenten Mengen von Chloracetyl und Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) in zugeschmolzenen Glasröhren darstellen.

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + \underset{\text{Chloracetyl}}{C_4H_3O_2, Cl} = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_{18}H_8O_4} + HCl$$

Eine Umsetzung, die der oben ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Zimmtsäure zur weiteren Stütze dient.

Zimmtsäure-Styryläther.

Syn. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_9O, C_{18}H_7O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ C_{18}H_9 \end{matrix}\right\} O_2$

Zimmtsäure-Styryläther (Styracin)

Büschelförmig vereinigte, farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44° C.

Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsaures Kali und Styrylalkohol, mit Chromsäure oder Salpetersäure aber behandelt, Bittermandelöl und Benzoësäure.

ist im *Balsamum Storacis* enthalten.

Der Zimmtsäure-Styryläther oder das Styracin ist im flüssigen Storax, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der wahrscheinlich aus Altingia-Arten (*Altingia excelsa*) gewonnen wird, und ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im Perubalsam, aus dem Saft von *Myroxylon peruiferum* gewonnen, ist Styracin enthalten.

Man erhält aus dem flüssigen Storax das Styracin, indem man ihn mit kohlensaurem Natron auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, und hierauf denselben mit heissem Alkohol auszieht, woraus beim Erkalten das Styracin krystallisirt.

Zimmtsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie.
$C_{18}H_7O_3$	$\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ C_{18}H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Zimmtsäureanhydrid.

Mikroskopische Nadeln, bei 127° C. schmelzend, in kaltem Alkohol

nicht, in kochendem wenig löslich, bei Behandlung mit Wasser in Zimmtsäure übergehend.

Bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf zimmtsaures Natron.

Auch gemischte Anhydride des Cinnamyls sind dargestellt:

Gemischte Anhydride der Zimmtsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{I}{H}_7O_2 \\ C_4\ \overset{I}{H}_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_{18}\overset{I}{H}_7O_2 \\ C_{14}\overset{I}{H}_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Zimmt-Essigsäure-Anhydrid   Zimmt-Benzoësäure-Anhydrid

Cinnamylhydrür.

Syn. Zimmtsäurealdehyd, Zimmtöl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{18}H_7O_2, H$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{I}{H}_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Cinnamylhydrür.

Oleum Cinnamomi aethereum.

Das Cinnamylhydrür bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, und der Rinde und Blüthen von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich, und siedet zwischen 220° bis 225° C. Es ist ein Ozonträger.

Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert es Bittermandelöl und Benzoësäure.

Ausser Cinnamylhydrür enthält das Zimmtöl noch einen Kohlenwasserstoff, und wenn es alt ist, gewöhnlich auch noch Zimmtsäure.

Um das reine Cinnamylhydrür daraus abzuscheiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylhydrürs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird das Zimmtöl in Zimmtsäure verwandelt. Es verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd.

Künstliche Darstellung des Zimmtöls.

Das Zimmtöl, respective das Cinnamylhydrür, kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Styrylalkohol (Styron), durch Einwirkung von Acetylhydrür oder Acetylaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, endlich durch trockne Destillation eines Gemisches von zimmtsaurem und ameisensaurem Kalk.

Cinnamylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{18}H_7O_2, Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{I}{H}_7O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Cinnamylchlorür.

Schweres bei 262° C. siedendes Oel, an feuchter Luft sich rasch in Salzsäure und Zimmtsäure umsetzend. Durch Alkohol wird es in Zimmtsäureäther übergeführt.

Mit zimmtsaurem Natron giebt es Zimmtsäureanhydrid, mit Ammoniak Cinnamid, mit Phenylamin Cinnanilid.

Wird bei der Destillation von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure erhalten.

Cinnamylamid.

Syn. Cinnamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Cinnamid.

In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln. Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Cinnamylchlorür dargestellt.

Durch Einwirkung von Phenylamin auf Cinnamylchlorür erhält man

Cinnanilid.

das Cinnanilid: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ein secundäres Amid.

Das Phenylhydrür (Benzol) wird, wie bereits S. 315 und 293 auseinandergesetzt wurde, neben anderen Bildungsweisen auch durch trockene Destillation der benzoësauren Salze gewonnen, und es steht das Benzol zur Benzoësäure in einem einfachen Verhältnisse. Es geht nämlich letztere in ersteres durch Verlust von Kohlensäure über:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} - C_2O_4 = \underset{\text{Benzol}}{C_{12}H_6}$$

Die zimmtsauren Salze verhalten sich auch in dieser Beziehung den benzoësauren analog, sie liefern nämlich das sogenannte

Cinnamol (Styrol). $C_{16}H_8$.

Das Hydrür eines sonst nicht bekannten Radicals.

$$C_{18}H_8O_4 - C_2O_4 = C_{16}H_8$$

Styrol.

Farblose, stark lichtbrechende, dem Benzol ähnlich riechende, bei 145° C. siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ist im flüssigen Storax des Handels enthalten, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Substitutionsproducte der Cinnamylreihe.

Die Cinnamylreihe liefert ziemlich zahlreiche Substitutionsproducte. Die wichtigeren sind:

$$\underset{\text{Chlorzimmtsäure}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_6Cl\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2} \qquad \underset{\text{Nitrozimmtsäure}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2} \qquad \underset{\text{Nitrozimmtsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)O_2 \\ C_{18}H_6(NO_4)O_2 \end{matrix}\right\} O_2}$$

$$\underset{\text{Nitrocinnamid}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Nitrostyrol}}{\left.\begin{matrix} C_{16}H_6(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\}}$$

Auch ein Sulfozimmtaldehyd $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7S_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ und eine Sulfozimmtsäure, analog der Sulfobenzoësäure, sind dargestellt.

A n i s o y l.

$$C_{16}\overset{|}{H}_7O_4$$

Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

Anisoylsäure.

Syn. Anissäure, Anisinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_7O_4 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Diese Säure entspricht dem Anisalkohol, zu welchem sie in demselben Verhältnisse steht wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Anisalkohol}}{C_{16}H_{10}O_4} - 2\,H + 2\,O = \underset{\text{Anissäure}}{C_{16}H_8O_6}$$

Anisylsäure

Farb- und geruchlose lange Nadeln, in kaltem Wasser wenig, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 175°C. schmilzt die Anisylsäure, und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Bei der Destillation mit caustischem Baryt liefert sie unter Verlust von Kohlensäure **Anisol** (Phenyl-Methyläther, vergleiche S. 292):

$$C_{16}H_8O_6 - C_2O_4 = C_{14}H_8O_2$$

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Anisoylsäure in eine mit der Oxybenzoësäure isomere Säure: die **Paraoxybenzoësäure**: $C_{14}H_6O_6$ unter gleichzeitiger Bildung von Jodmethyl:

$$\underset{\text{Anisoylsäure}}{C_{16}H_8O_6} + HJ = \underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{C_{14}H_6O_6} + \underset{\text{Jodmethyl}}{C_2H_3J}$$

Die Anisoylsäure erschiene dieser Reaction zu Folge als Paraoxybenzoësäure, in welcher 1 Aeq. H des Radicals durch Methyl ersetzt wäre:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_3(\overset{||}{C}_2H_3)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

demnach **zweiatomig**. Da sie aber entschieden **einbasisch** ist, so liesse sich unter der Voraussetzung, dass sie eine **zweiatomige einbasische** Säure wäre, ihre Formel folgendermaassen schreiben:

$$\left.\begin{matrix} C_2\overset{|}{H}_3 \\ C_{14}\overset{||}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$$

D. h. sie wäre Methyl-Oxybenzoësäure.

Mit den Basen bildet sie die anisoylsauren Salze. Dieselben sind meistentheils schön krystallisirt, und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser löslich.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anisoylsäure sind dargestellt.

Vorkommen.

Die Anisoylsäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anisoylsäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden. Das Stearopten des Anisöles: Anethol, hat die durch die empirische Formel $C_{20} H_{12} O_2$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Anethol.

Darstellung.

Zur Darstellung der Anisoylsäure kocht man eines der genannten Oele anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, wäscht das Product mit Wasser, löst in Ammoniak, bringt die Lösung des anissauren Ammoniaks zur Krystallisation, und zerlegt die Lösung des Salzes mit einer stärkeren Säure. Vortheilhafter ist die Darstellung der Anisoylsäure durch Oxydation des Anisöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, welche sehr leicht von statten geht und wobei die Bildung von secundären Nitrosäuren vermieden wird.

Auch durch Oxydation des Anisoylhydrürs an der Luft oder durch Oxydationsmittel kann die Anisoylsäure erhalten werden.

Anisoylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16} H_7 O_5$	$\left.\begin{matrix} C_{16} \overset{\shortmid}{H}_7 O_4 \\ C_{16} \overset{\shortmid}{H}_7 O_4 \end{matrix}\right\} O_2$

Anisoylsäureanhydrid.

Seidenartige, concentrisch gruppirte Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das Anisoylsäureanhydrid schmilzt bei 99° C. und destillirt in höherer Temperatur.

Durch langes Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien wird es in Anisoylsäure verwandelt.

Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf anisoylsaures Natron.

Anisoylhydrür.

Syn. Anisaldehyd, Anisal, Anisoylige Säure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16} H_7 O_4, H$	$\left.\begin{matrix} C_{16} \overset{\shortmid}{H}_7 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$

Anisaldehyd.

Gelbes, aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Es siedet bei etwa 253° C., hat ein specif. Gewicht von 1,09, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht es in Anisoylsäure über, durch weingeistiges Kali wird es in anisoylsaures Kali und in Anisalkohol: $C_{16} H_{10} O_4$, verwandelt:

$$2 (C_{16} H_8 O_4) + KO, HO = KO, C_{16} H_7 O_5 + C_{16} H_{10} O_4.$$

Mit den doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt sich das Anisoylhydrür zu krystallisirbaren Verbindungen. Auch mit Ammoniak giebt es eine krystallisirbare Verbindung: das Anishydramid, $C_{48}H_{24}N_2O_6$.

Man erhält das Anisoylhydrür, so wie die Anisoylsäure durch Behandlung des Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Esdragonöls mit verdünnter Salpetersäure:

$$\underset{\text{Anisöl}}{C_{20}H_{12}O_2} + 12\,O = \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_{16}H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4O_6, 2\,HO} + 2\,HO$$

ferner bei der trocknen Destillation eines Gemenges von anisoylsaurem und ameisensaurem Kalk:

$$\underset{\text{Anissaurer Kalk}}{C_{16}H_7CaO_6} + \underset{\text{Ameisensaurer Kalk}}{C_2HCaO_4} = 2(CaO,CO_2) + \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_{16}H_8O_4}$$

Endlich bei der Behandlung des Anethols (des Stearoptens des Anisöls) mit zweifach schwefligsaurem Natron, wobei sich dieser Körper unter Wasseraufnahme in Methyl und Anisaldehyd spaltet:

$$\underset{\text{Anethol}}{C_{20}H_{12}O_2} + 2\,HO = \underset{\text{Methyl}}{2\,(C_2H_3)} + \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_{16}H_8O_4}$$

Anisoylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_7O_4, Cl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_7O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Oeliges, penetrant riechendes, bei 262° C. siedendes Liquidum, an feuchter Luft sich rasch in Anissäure und Salzsäure umsetzend. Anissaures Natron giebt damit Anissäureanhydrid, Weingeist: Anissäureäthyläther, Ammoniak: Anisamid.

Anisoylchlorür.

Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anisylsäure.

Anisoylamid.

Syn. Anisamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_7O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Feste weisse Masse, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in Prismen krystallisirend.

Anisamid.

Entsteht bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Anisoylchlorür. Anilin giebt mit letzterem das

Anisanilid $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{|}{H}_7O_4 \\ C_{12}\overset{|}{H}_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Anisanilid.

Durch Einwirkung von wasserfreier und von rauchender Schwefelsäure auf Anissäure werden zwei schwefelhaltige Säuren erzeugt, welche der Sulfoessigsäure und der Disulfometholsäure entsprechen.

Die **Sulfoanissäure**: $\left.\begin{array}{r} C_{16}\overset{\shortparallel}{H}_6O_4 \\ S_2\overset{\shortparallel}{O}_4 \\ H_2 \end{array}\right\}\begin{array}{l} \\ O_2 \\ O_2 \end{array}$ und die

Disulfanisolsäure $\left.\begin{array}{r} C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_6O_2 \\ S_2\overset{\shortparallel}{O}_4 \end{array}\right\}O_2$ $\left.\begin{array}{r} S_2\overset{\shortparallel}{O}_4 \\ H_2 \end{array}\right\}O_2$

Die erstere krystallisirt in Nadeln, die letztere zersetzt sich, so wie sie aus ihren Verbindungen in Freiheit gesetzt wird.

Substitutionsproducte der Anisoylreihe.

Substitutionsderivate der Anisoylreihe.

Es mögen hier folgende aufgezählt werden:

$\left.\begin{array}{r} C_{16}H_6.ClO_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$ Chloranissäure

$\left.\begin{array}{r} C_{16}H_6.BrO_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$ Bromanissäure

$\left.\begin{array}{r} C_{16}H_6JO_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$ Jodanissäure

$\left.\begin{array}{r} C_{16}H_6(NO_4)O_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$ Nitranissäure

$\left.\begin{array}{r} C_{16}H_4(NO_4)_3O_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$ Trinitranissäure

Die Nitranissäure geht bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure in **Chrysanissäure** $C_{14}H_5N_3O_{12}$ über, welche dem **Trinitrotoluol** $C_{14}H_5(NO_4)_3$ isomer, aber nicht damit identisch ist.

Thianisoinsäure.

Thianisoinsäure: $C_{20}H_{14}S_2O_8$ erhält man durch Kochen von Anethol mit Salpetersäure von 1,1 specif. Gew., Destillation des ölförmigen Productes, Schütteln des Destillats mit 2fach schwefligsaurem Natron, und Versetzen mit Alkohol. Krystallinische, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Masse von stark sauren Eigenschaften, schon unter 100° C. schmelzend und sich bei stärkerem Erhitzen zersetzend. Bildet mit Basen krystallisirbare Salze. Eine rationelle Formel fehlt.

Homanisoylsäure $\left.\begin{array}{r} C_{18}\overset{\prime}{H}_9O_4 \\ H \end{array}\right\}O_2$

Homanisoylsäure.

Diese der Anisylsäure homologe Säure ist noch so unvollkommen studirt, dass wir sie nur anhangsweise hier aufführen.

Perlmutterglänzende bei 85° C. schmelzende Blättchen, löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Die Homanisoylsäure wird in analoger Weise erhalten, wie die Alphatoluylsäure aus Benzylcyanür. Man behandelt Anisylchlorür mit Cyankalium, und kocht das resultirende **Anisylcyanür**: das Nitril der Homanisoylsäure mit Kalilauge, wobei Ammoniak entweicht, und homanisoylsaures Kali im Rückstande bleibt, welches durch eine stärkere Säure zerlegt wird:

$$\underset{\text{Anisylchlorür}}{C_{16}H_9O_2,Cl} + KCy = KCl + \underset{\text{Anisylcyanür}}{C_{16}H_9O_2,Cy} = C_{18}H_9NO_2$$

$$\underset{\text{Anisylcyanür}}{C_{18}H_9NO_2} + 4\,HO = \underset{\text{Homanisoylsaures Ammoniak}}{C_{18}H_{13}NO_6}$$

Cumaryl.

$$C_{18}\overset{I}{H}_7O_4$$

Von diesem Radical ist nur die Säure, und diese selbst ziemlich unvollkommen gekannt.

Cumarylsäure.

Syn. Cumarsäure, Cumarinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_7O_4 . O, HO$	$\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{I}{H}_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Nadeln, die geruchlos sind, bitter schmecken, bei 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren, wobei sie aber eine theilweise Zersetzung erleiden. Cumarsäure.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure gebildet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{C_{18}H_8O_6} + 4\,HO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,H$$

Mit Basen bildet sie die cumarsauren Salze. Dieselben sind noch wenig studirt.

Man erhält die Cumarsäure aus dem Cumarin, einem sogenannten Stearopten, von dem weiter unten näher die Rede sein wird, indem man dasselbe mit concentrirter Kalilauge kocht. Das Cumarin: $C_{18}H_6O_4$, nimmt dabei 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Oxynaphtyl.

$$C_{20}\overset{I}{H}_5O_4$$

Dieses Radical wird von einigen Chemikern angenommen in der

Chloroxynaphtylsäure: $\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{I}{H_4Cl}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
(Chlornaphtalinsäure) Chlornaphtalinsäure.

welche man bei der Behandlung von Chlornaphtalinchlorid (vergl. S. 339) mit Salpetersäure erhält:

$$\underset{\text{Chlornaphtalinchlorid}}{C_{20}H_7Cl_5} + 2\,HO + 4\,O = 4\,HCl + \underset{\text{Chloroxynaphtylsäure}}{C_{20}H_5ClO_6}$$

Die Chloroxynaphtylsäure stellt schön gelbe in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die bei 200° C. schmelzen

und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Salze sind krystallisirbar und von rother oder gelber Farbe.

Ihrer Zusammensetzung nach könnte sie als einfach gechlortes Alizarin (vergl. weiter unten) betrachtet werden:

$C_{20}H_6O_6$	$C_{20}H_5ClO_6$
Alizarin	Chloroxynaphtylsäure

Damit stimmen auch ihre Zersetzungen überein: beide Körper geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Ist dem so, so müsste man aus der Chloroxynaphtylsäure durch Elimination des Chlors Alizarin darstellen können und letzteres wäre die fehlende

$$\text{Oxynaphtylsäure } \left.\begin{matrix} C_{20}H_5O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Die bisher zu diesem Zwecke angestellten Versuche gelangten aber nicht zum Ziele.

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Erste Reihe.

Zweiatomige Radicale von der allgemeinen Formel:

Alkoholradicale	I. Säureradicale (intermediäre)	II. Säureradicale
$\overset{\shortparallel}{C_n} H_n$	$C_n \overset{\shortparallel}{H}_{n-2} O_2$	$C_n \overset{\shortparallel}{H}_{n-4} O_4$

Theorie der mehratomigen Alkohole.

Es wurde S. 113 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradicale der Gruppe $C_n H_{n+1}$ (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 Aeq. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radicale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 Aeq. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradicale, und zweiatomige Alkoholradicale darstellen, d. h. Radicale, die 2 Aeq. H gleichwerthig sind, 2 Aeq. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ ableiten lassen, indem 2 Aeq. H. durch 1 Aeq. eines solchen zweiatomigen Alkoholradicales vertreten werden.

Die Entdeckung derartiger mehratomiger Alkohole gehört der

neueren Zeit an, und es wurde auf ihre theoretische Wichtigkeit und die geschichtliche Entwickelung ihrer Theorie bereits S. 47 aufmerksam gemacht.

So wie es einbasische und mehrbasische Säuren giebt, so giebt es auch ein- und mehrbasische, oder was dasselbe ist, ein- und mehratomige Alkohole, und so wie die einbasischen und mehrbasischen Säuren sehr wesentliche Verschiedenheiten ihres Verhaltens zeigen, so auch die ein- und mehratomigen Alkohole.

Wesentliche Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale.

Fassen wir nun die wesentlichen Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale und ihrer Verbindungen zusammen, wobei wir uns zunächst an die zweiatomigen der in Frage stehenden Reihe halten wollen.

Diese Radicale verbinden sich mit Sauerstoff, mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und wahrscheinlich auch mit den anderen Elementen, mit welchen sich die einatomigen Alkoholradicale verbinden können und zwar mit 2 Aeq., wie dies ihrer zweiatomigen Natur entspricht. Mit Chlor und Brom und zuweilen auch mit Jod vereinigen sie sich direct.

Die Oxyde dieser Radicale können als ihre Aether betrachtet werden. Sie sind den Aldehyden der einatomigen Alkohole isomer. Sie sind vor Allem ausgezeichnet durch einen sehr eminent basischen Charakter, verbinden sich direct mit Säuren unter vollständiger Neutralisation derselben zu zusammengesetzten Aethern, aber auch direct mit Wasser zu Alkoholen. Auch mit Wasserstoffsäuren verbinden sie sich direct und ohne Abscheidung von Wasser zu Körpern, die man als Verbindungen betrachten kann, die den Oxychloriden der anorganischen Chemie entsprechen (Chlorhydrine).

Die Oxydhydrate dieser Radicale, oder die vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ durch Substitution von 2 H durch 1 Aeq. des Radicals abgeleiteten Verbindungen sind ihre Alkohole.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen neutrale und saure zusammengesetzte Aether.

Diese Alkohole geben durch Vertretung der beiden typischen Wasserstoffäquivalente durch 2 Aeq. einatomiger, oder durch 1 Aeq. zweiatomiger Säureradicale neutrale zusammengesetzte Aether durch Vertretung nur eines typischen Wasserstoffäquivalents einfach saure zusammengesetzte Aether; durch Vertretung ihres typischen Wasserstoffs durch einatomige Alkoholradicale gemischte Aether, durch Vertretung endlich ihres typischen Wasserstoffs durch Metalle entstehen den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole (Kalium-Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen.

Die Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit den Salzbildnern sind ihre Haloïdäther. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Verbindungen dieser Radicale.

Durch Einführung der zweiatomigen Alkoholradicale in das Molekül des Schwefelwasserstoffs $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$ erhält man den Mercaptanen der einatomigen Alkohole vollkommen entsprechende Verbindungen.

Indem endlich auch der Wasserstoff des Ammoniaks und des Ammoniums durch derartige zweiatomige Alkoholradicale vertretbar ist, entstehen starke Basen: Diamine und Diammoniumbasen, d. h. Basen, die sich vom Typus Ammoniak und Ammonium: secundäre Form ableiten. Aehnliche Verbindungen entstehen ganz analog wieder den einatomigen Alkoholradicalen durch Vertretung des Wasserstoffs im Phosphor- und Arsenwasserstoff durch zweiatomige Alkoholradicale (Phosphonium- und Arsoniumbasen).

Durch die zweiatomige Natur dieser Radicale ist es aber bedingt, dass diese Derivate hier noch weit zahlreicher sind, wie bei den einatomigen Alkoholradicalen; indem die ersteren nämlich mehrere Ammoniak-Moleküle zusammenzuankern vermögen, entstehen zahlreiche mehratomige basische Derivate (Triamin- und Tetramin-, Triammonium- und Tetrammoniumbasen).

Wir finden demnach bei den zweiatomigen Alkoholen alle Derivate der einatomigen Alkohole mit unverändertem Radical repräsentirt, nur in noch grösserer Zahl.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen zwei eigenthümliche Säuren.

Die zweiatomigen Alkohole gehen durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in eigenthümliche Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiatomigen Alkohol zwei Säuren, eine intermediäre und eine solche, welche zum Alkohol in ähnlicher Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol.

Der Aethylenalkohol z. B., $C_4H_6O_4$, geht bei Behandlung mit oxydirenden Agentien zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 4\,O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 4\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 2\,HO$$

Dieses entspricht demnach, in typischen Formeln ausgedrückt:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\substack{\text{Glycolsäure}\\\text{(intermediäre Säure)}}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_2O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Oxalsäure}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Die Oxalsäure steht aber zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol; sie ist seine eigentliche Säure:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + 4\,O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 8\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 4\,HO$$

Die Aldehyde dieser zweiatomigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aethylenreihe, bei welcher Verbindungen dargestellt sind, welche sich den Aldehyden der gewöhnlichen Alkohole annähernd entsprechend

Wahrscheinlich entsprechen auch jedem zweiatomigen Alkohol zwei Aldehyde: ein eigentliches und ein Halbaldehyd.

zeigen. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schliessen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiatomigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchen wir das eine Halbaldehyd nennen wollen.

So kann als das Halbaldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxalsäure angesehen werden; als das eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal, in das der Alkohol unter Verlust von 4 Aeq. H übergeführt wird:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} - 4\,H + 2\,O = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_4H_2O_6} \qquad \underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} - 4\,H = \underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4}$$

Typisch lassen sich diese Verhältnisse folgendermaassen versinnlichen, wobei wir des leichteren Verständnisses wegen die Typen selbst beisetzen:

I.

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

II.

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Glycolsäure}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_2O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

III.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \qquad \underset{\text{Glyoxal}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4}\\H_2\end{matrix}\right\}}$$

IV.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \underset{\text{Glyoxalsäure}}{\overset{''}{C_4O_4}\Big\} \quad H_2\Big\}O_2}$$

V.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \underset{\text{Oxalsäure}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Polyäthylenalkohole.

Die Oxyde der zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe C_nH_n vereinigen sich mit 2 Aeq. Wasser direct zu den entsprechenden Alkoholen, allein es können 2, 3 und 4 und sogar 5 Aeq. der Oxyde zu 2 Aeq. Wasser treten, und die aus dieser directen Vereinigung hervorgehenden Verbindungen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen aber noch den Charakter von Alkoholen, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind (Polyäthylenalkohole).

Die zweiatomigen Alkohole der Reihe C_nH_n unterscheiden sich von den einatomigen der Reihe C_nH_{n+1} durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O.

Es ist endlich noch hervorzuheben, dass alle hieher gehörigen zweiatomigen Alkohole sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) einfach durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O unterscheiden.

Aethylalkohol	$C_4H_6O_2$	Aethylenalkohol	$C_4H_6O_4$
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$	Propylenalkohol	$C_6H_8O_4$
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	Butylenalkohol	$C_8H_{10}O_4$
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	Amylenalkohol	$C_{10}H_{12}O_4$

Die Theorie der mehratomigen Alkohole ist nicht nur in systematischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, sondern auch deshalb, weil dadurch ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen Verbindungen, die sonst ganz vereinzelt standen. Dies gilt namentlich für die Gruppe zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure, deren letztes

aber, bis jetzt wenigstens, die Sebacylsäure ist. Sie erscheinen nun als eigenthümliche Säuren von Alkoholen, und dies macht es wahrscheinlich, dass auch die übrigen zweibasischen und mehrbasischen Säuren in einer ähnlichen Beziehung zu bisher noch unbekannten höheren mehratomigen Alkoholen stehen mögen. Wir stellen nun die Radicale in homologe und heterologe Reihen, und hierauf die Hauptglieder ihrer Verbindungen mit Andeutung der Lücken zusammen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohol- und der davon derivirenden Säureradicale.

Alkoholradicale		I. Säureradicale: (intermediär)		II. Säureradicale:	
Methylen	C_2H_2	Carbonyl	$C_2 \quad O_2$	—	—
Aethylen	C_4H_4	Glycolyl	$C_4H_2O_2$	Oxalyl	$C_4 \quad O_4$
Propylen	C_6H_6	Lactyl	$C_6H_4O_2$	Malonyl	$C_6H_2O_4$
Butylen	C_8H_8	Butylactyl	$C_8H_6O_2$	Succinyl	$C_8H_4O_4$
Amylen	$C_{10}H_{10}$	Valerolactyl	$C_{10}H_8O_2$	Pyrotartryl	$C_{10}H_6O_4$
Hexylen	$C_{12}H_{12}$	Leucyl	$C_{12}H_{10}O_2$	Adipyl	$C_{12}H_8O_4$
Heptylen	$C_{14}H_{14}$	—	—	Pimelyl	$C_{14}H_{10}O_4$
Octylen	$C_{16}H_{16}$	—	—	Suberyl	$C_{16}H_{12}O_4$
Nonylen	$C_{18}H_{18}$	—	—	Anchoyl	$C_{18}H_{14}O_4$
Diamylen	$C_{20}H_{20}$	—	—	Sebacyl	$C_{20}H_{16}O_4$
Ceten	$C_{32}H_{32}$				
Ceroten	$C_{54}H_{54}$				
Melen	$C_{60}H_{60}$				

In den Hauptgliedern der Verbindungen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohole und ihrer Säuren.

		I.		II.	
Methylenalkohol	—	Kohlensäure	$C_2H_2O_6$	—	—
Aethylenalkohol	$C_4H_6O_4$	Glycolsäure	$C_4H_4O_6$	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
Propylenalkohol	$C_6H_8O_4$	Milchsäure	$C_6H_6O_6$	Malonsäure	$C_6H_4O_8$
Butylenalkohol	$C_8H_{10}O_4$	Butylactinsäure	$C_8H_8O_6$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Amylenalkohol	$C_{10}H_{12}O_4$	—	—	Pyrotartrylsäure	$C_{10}H_8O_8$
—	—	Leucinsäure	$C_{12}H_{12}O_6$	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
—	—	—	—	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
—	—	—	—	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$
—	—	—	—	Anchoinsäure	$C_{18}H_{16}O_8$
—	—	—	—	Sebacylsäure	$C_{20}H_{18}O_8$

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen die zweiatomigen Alkoholradicale, deren erstes Glied das Methylen ist, in dreiatomige Radicale C_nH_{n-1} über, als deren Hydrüre sie schematisch gedacht werden können.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele Verbindungen, deren Constitution bis jetzt noch unbekannt ist, im Laufe der Zeit sich als mehrato-

Die Kohlehydrate und Glukoside gehören wahrscheinlich zu bisher unbekannten Reihen mehratomiger Alkohole.

mige Alkohole oder damit im Zusammenhange stehende Verbindungsglieder herausstellen werden. Es dürften dahin vorzugsweise die sogenannten Kohlehydrate und Glukoside gehören.

Unsere Kenntnisse über die mehratomigen Alkohole sind zwar noch ziemlich lückenhaft, der Weg aber, diese Lücken auszufüllen, ist durch die Theorie bereits geebnet, und in der Eröffnung neuer Gesichtspunkte und der Urbarmachung bis dahin brachliegender Gebiete liegt gerade der hohe Werth dieser Theorie.

Die zweiatomigen Alkohole sind Glycole genannt worden.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die zweiatomigen Alkohole den wenig passenden Namen „Glycole“, und ihre Aether den Namen Glycoläther erhalten haben, und dass man die einzelnen Glieder der Reihe, je nachdem sie dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Alkohol entsprechen, als Methyl-, Aethyl-, Propylglycol bezeichnet.

Die Säuren der intermediären Reihe sind zweiatomig, aber einbasisch.

Die Säuren der intermediären Reihe sind mit Ausnahme der Kohlensäure, welche zweiatomig und zweibasisch ist, zweiatomig und einbasisch. Man fasst sie unter der Bezeichnung Milchsäurereihe zusammen. Von ihren zwei typischen Wasserstoffäquivalenten ist nur eines durch Metalle auf dem Wege der gewöhnlichen Salzbildung leicht vertretbar; das andere Wasserstoffäquivalent kann aber durch andere organische Alkohol- oder Säureradicale vertreten werden. Durch oxydirende Agentien gehen die Säuren der Reihe unter Verlust von 2 H und Eintritt von 2 O in die Säuren der zweiten Reihe über; z. B.:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} - 2H + 2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

Durch Reduction lassen sich die Säuren der intermediären Reihe in die entsprechenden einatomigen Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ verwandeln; z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + 2HJ = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4} + 2HO + 2J$$

Die Radicale derselben können in Carbonyl und ein zweiatomiges Alkoholradical weiter aufgelöst werden.

So wie man die Radicale der fetten Säuren auflösen kann in Carbonyl und ein einatomiges Alkoholradical, so können die Säuren der Milchsäurereihe in Carbonyl und ein zweiatomiges Alkoholradical aufgelöst werden:

Glycolyl	$C_4H_2O_2$	$= \overset{\frown}{C_2H_2} . C_2O_2$
Lactyl	$C_6H_4O_2$	$= \overset{\frown}{C_4H_4} . C_2O_2$
Butylactyl	$C_8H_6O_2$	$= \overset{\frown}{C_6H_6} . C_2O_2$

Diese Anschauung stützt sich auf die Bildungs- und Umsetzungsweisen der fraglichen Säuren, und verbreitet Licht über die Ungleichwerthigkeit ihrer beiden typischen H-Aequivalente, wie wir unten zeigen werden.

Die Säuren der zweiten Reihe sind zweiatomig und zweibasisch.

Die Säuren der zweiten Reihe (Oxalsäurereihe) sind zweiatomig und zweibasisch, von ihren beiden H-Aequivalenten sind beide gleich leicht durch Metalle vertretbar.

Auch diese Säuren stehen in naher Beziehung zu den Säuren der

Reihe $C_nH_nO_4$. Letztere können nämlich durch Oxydation in erstere verwandelt werden; z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_8H_8O_4} - 2\,H + 4\,O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8}$$

Umgekehrt können die Säuren der Oxalsäurereihe in Säuren der Fettsäurereihe zurückverwandelt werden, allein es bildet sich dabei unter Austritt von C_2O_4 das nächst niedrigere Glied:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8} - C_2O_4 = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4}$$

Die Radicale dieser Säuren kann man auflösen in Oxalyl und ein zweiatomiges Alkoholradical. Das Oxalyl kann aber selbst aufgelöst werden in 2 Aeq. Carbonyl; z. B.:

Ihre Radicale kann man in Oxalyl u. in zweiatomige Alkoholradicale weiter auflösen

$$\text{Oxalyl}\quad C_4O_4 = C_2O_2\frown C_2O_2$$

$$\text{Succinyl}\quad C_8H_4O_4 = C_2O_2\frown C_2O_2 . C_4H_4 = \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right\}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4$$

Auch diese Betrachtung erleichtert das Verständniss der Natur dieser Säuren.

a. Alkoholradicale.

Methylen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_2	$\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\}$

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen desselben dargestellt, und Sulfosäuren. Diese Verbindungen, die von keinem praktischen Interesse sind, sind folgende:

Methylenverbindungen.

Methylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_2, J_2	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\\ J_2\end{matrix}\right\}$

Farblose, angenehm riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gew., bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Siedet unter partieller Zersetzung bei 182°, unzersetzt im leeren Raume bei einer den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur.

Methylenjodür.

Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform und beim Erhitzen einer Mischung von Jodoform und Jod in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C.

Essigsäure-Methylenäther.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2H_2O_2, 2C_4H_3O_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2 \\ (C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Essigsäure-Methylenäther.

Oelförmige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei etwa 170°C. siedend.

Wird erhalten, indem man Methylenjodür mit essigsaurem Silberoxyd behandelt, wobei sich Jodsilber abscheidet. Behandelt man den Essigsäure-Methylenäther mit Kali, so entsteht essigsaures Kali, aber kein Methylenalkohol, sondern die Verbindung:

Dimethylenoxyd.

Syn. Dioxymethylen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2H_2O_2 . C_2H_2O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_2}H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Dimethylenoxyd.

Farblose, undeutlich krystallisirte Masse, beim Erhitzen auf 152°C. schmelzend, sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Völlig neutral. Das Dimethylenoxyd ist der Essigsäure isomer. Oxydationsmittel verwandeln es in Kohlensäure und Wasser. Mit Wasser und Bleisuperoxyd in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert es kohlensaures und ameisensaures Bleioxyd.

Hexamethylenamin und Methylenitan.

Bei der Behandlung mit Ammoniak liefert es eine organische Base von der empirischen Formel $C_{12}H_{12}N_4$. Sie wurde Hexamethylenamin genannt. Eine rationelle Formel lässt sich vorläufig dafür nicht aufstellen.

Bei der Behandlung mit Barytwasser endlich bildet sich eine amorphe, süss schmeckende, zuckerähnliche, aber optisch inactive und gährungsunfähige Substanz, welche den Namen Methylenitan erhalten hat. Die Analyse derselben führt zur Formel $C_{14}H_{14}O_{12}$.

Das Dimethylenoxyd erhält man auch beim Erhitzen des essigsauren Aethylenäthers mit Silberoxyd allein, und beim Erhitzen des genannten Aethers mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100°C.

Methylensulfür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2H_2, S_2	$\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\}S_2$

Methylensulfür.

Weisses, lockeres, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver.

Wird erhalten beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelnatrium mit Methylenjodür und bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zink und Salzsäure (H *in statu nascendi*).

Dimethylensulfid.

Nach der Radicaltheorie: $C_2H_2S_2 . C_2H_2S_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\\ \overset{\shortparallel}{C_2}H_2\end{matrix}\right\}S_4$

Feine klinorhombische Prismen, erst über 200° C. schmelzend, aber sich auch bei niedrigerer Temperatur verflüchtigend. Es riecht zwiebelartig und löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Dimethylensulfid.

Entsteht beim Erhitzen von Methylensulfür auf 150° C.

Disulfomethylensäure.

Syn. Disulfomethylsäure. Methionsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\\ (\overset{\shortparallel}{S_2}O_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ Typus} \qquad \text{oder} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}H_2\\ (\overset{\shortparallel}{S_2}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 \; \left.H_2\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Typus}$$

Nach ersterer Formel enthält die Disulfomethylensäure das Radical der Schwefelsäure, nach letzterer das Radical der schwefligen Säure und müsste dann die Bezeichnung Methylenschweflige Säure erhalten.

Krystallisirt in äusserst zerfliesslichen langen Nadeln, ihre Lösungen sind stark sauer. Sie ist sehr beständig und wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. Chlorbaryum scheidet aus ihren Lösungen sofort disulfomethylensauren Baryt: $\overset{\shortparallel}{C_2}H_2 . (\overset{\shortparallel}{S_2}O_4)_2 Ba_2O_4 + 4$ aq., in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Derselbe lässt sich aus kochender Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren.

Disulfomethylensäure.

Die Disulfomethylensäure bildet sich auf mannigfache Weise: bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäureanhydrid und bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid, Methylcyanür und auf Milchsäure.

Aethylen.

Syn. Elayl, Carbyl, Oelbildendes Gas, Schweres Kohlenwasserstoffgas.

Nach der Radicaltheorie: C_4H_4

Nach der Typentheorie: $\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\}$

Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine praktischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes 2te Aufl. S. 326 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Bd. I,

Aethylen ist identisch mit dem ölbildenden Gase.

2te Aufl. S. 334). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$C_4H_6O_2 + 2\,SO_3 = C_4H_4 + 2\,SO_3, HO.$$

Verbindungen des Aethylens.

Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol, Carbylhydrat, Aethylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4O_2, 2\,HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Aethylenalkohol (Glycol).

Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet, und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich entzünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 4\,O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 8\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 4\,HO$$

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er ebenfalls Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd.

Darstellung.

Man erhält den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Aethylenäther. Man erhitzt nach der unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Reaction allmählich bis auf 250° bis 260° C., wobei der Aethylenalkohol überdestillirt. Durch Rectification wird er gereinigt. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:

$$\underset{\text{Essigsäure-Aethylenäther}}{\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{2 Aeq. Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{2 Aeq. essigsaures Kali}}{\left.\begin{matrix}K_2\\(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Auch bei der directen Einwirkung von Wasser auf Aethylenoxyd bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren erhält man Aethylenalkohol: $C_4H_4O_2 + 2\,HO = C_4H_6O_4$

Aethylenäther.

Syn. Aethylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_4, O_2	$\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\}O_2$

Aethylenoxyd.

Diese dem Aldehyd isomere aber davon wesentlich verschiedene Verbindung ist eine schon bei 13,5° C. siedende, demnach sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie verbindet sich weder mit sauren schwefligsauren Alkalien, noch giebt sie mit Ammoniak dem Aldehyd-Ammoniak analoge Verbindungen, sondern

vereinigt sich mit letzterem zu starken Basen. Der **Aethylenäther verhält sich in vielfacher Beziehung wie ein kräftig basisches Metalloxyd.** Nicht nur verbindet er sich direct mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, sondern auch mit Wasser unmittelbar zu Aethylenalkohol, ja er fällt sogar gewisse Metalloxyde aus ihren Salzen, so Eisenoxyd, Kupferoxyd, Thonerde und Magnesia, dagegen wird er von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden.

Verhält sich wie ein basisches Metalloxyd

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenalkohol, so vereinigen sich beide Substanzen durch einfache Addition zu complexeren, das Aethylen mehrmals enthaltenden Verbindungen, die ihrerseits polyatomige Alkohole sind (**Polyäthylenalkohole** s. unten).

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Aethylenoxyd, sowie der Aldehyd in Weingeist über.

Mit Ammoniak vereinigt sich der Aethylenäther direct zu starken sauerstoffhaltigen Basen (**Oxyäthylenbasen** s. unten).

und vereinigt sich mit Ammoniak zu starken organischen Basen.

Behandelt man Aethylenoxyd mit Brom, so vereinigt es sich damit zu der in gelbrothen Krystallen krystallisirenden Verbindung $(C_4H_4O_2)_2Br_2$, die bei der Behandlung mit metallischem Quecksilber in Diäthylenoxyd übergeht.

Man erhält das Aethylenoxyd durch Behandlung des Aethylenalkohols mit Salzsäure, wobei salzsaurer Aethylenäther (Aethylenoxychlorür) entsteht, der mit Kali zersetzt, den Aethylenäther liefert.

Diäthylenoxyd.

Syn. Dioxyäthylen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4O_2, C_4H_4O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4\end{matrix}\right\}O_4$

Farblose, bei + 9° schmelzende und bei 202° C. siedende Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, im geschmolzenen Zustande schwach aber angenehm riechende ölige Flüssigkeit. Das Diäthylenoxyd verbindet sich nicht oder nur schwierig mit Säuren. Auch Ammoniak verbindet sich nicht damit.

Diäthylenoxyd.

Man erhält das Diäthylenoxyd durch Behandlung von Aethylenoxyd mit Brom und Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die Bromverbindung des Aethylenoxydes: $(C_4H_4O_2)_2Br_2 + 2\ Hg = C_8H_8O_4 + 2\ HgBr$.

Zusammengesetzte Aether des Aethylens.

Essigsäure-Aethylenäther.

Syn. Zweifach essigsaures Glycol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4O_2, 2(C_4H_3O_3)$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ (C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Essigsäure-Aethylenäther (zweifach essigsaures Glycol).

Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei

185° C. und destillirt unzersetzt über. Der Essigsäure-Aethylenäther ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Basen zerfällt er in essigsaure Salze und Aethylenalkohol.

Darstellung.

Man erhält den Essigsäure-Aethylenäther durch Behandlung von Aethylenbromür mit essigsaurem Silberoxyd, wobei sich Bromsilber und Essigsäure-Aethylenäther bilden. Man destillirt, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf, und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd.

Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag_2\\ (\overset{'}{C_4H_3O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ (\overset{'}{C_4H_3O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Ag_2\\ Br_2\end{matrix}\right\}$$

Aethylenbromür — 2 Aeq. essigsaures Silberoxyd — Essigsäure-Aethylenäther — 2 Aeq. Bromsilber

Einfach Essigsäure-Aethylenäther.

Syn. Einfach essigsaures Glycol.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_4O_2 . C_4H_3O_3, HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ \overset{'}{C_4H_3O_2}\\ H\end{matrix}\right\}O_4$

Einfach-Essigsäure-Aethylenäther.

Derselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C.

Diese Verbindung steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Man erhält den einfach Essigsäureäthylenäther leicht durch Erwärmen von Aethylenbromür mit einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Kali, ebenso bildet er sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Aethylenalkohol.

Weitere zusammengesetzte Aether des Aethylens.

Von weiteren zusammengesetzten Aethern des Aethylenalkohols sind nachstehende dargestellt:

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ (\overset{'}{C_8H_7O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4$ Buttersäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ (\overset{'}{C_{10}H_9O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4$ Valeriansäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ (\overset{'}{C_{36}H_{35}O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4$ Stearinsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ (\overset{''}{C_{14}H_5O_2})_2\end{matrix}\right\}O_4$ Benzoësäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ \overset{'}{C_8H_7O_2}\\ \overset{'}{C_4H_3O_2}\end{matrix}\right\}O_4$ Butter-Essigsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ \overset{'}{C_{10}H_9O_2}\\ \overset{'}{C_4H_3O_2}\end{matrix}\right\}O_4$ Valerian-Essigsäure-Aethylenäther

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4}\\ \overset{''}{C_8H_4O_4}\end{matrix}\right\}O_4$ Bernsteinsäure-Aethylenäther

Da diese Verbindungen ausschliesslich nur von theoretischem Interesse sind, so möge ihre Aufzählung genügen. Aus obigen Formeln ersieht man, dass auch gemischte zusammengesetzte Aethylenäther, d. h. solche dargestellt werden können, in welchen die beiden typischen H-Aequiva-

lente des Aethylenalkohols durch zwei verschiedene einatomige Säureradicale vertreten werden können.

Gemischte Aethylenäther.

Gemischte Aethylenäther.

So wie die zwei Aequivalente typischen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradicale vertreten werden können, so können sie auch durch einatomige Alkoholradicale oder Metalle vertreten werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, sind derartige Verbindungen wirklich dargestellt, nämlich:

Bimethyläthylenäther	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_2}H_3)_2\end{matrix}\right\} O_4$	ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht u. 65° C. Siedepunkt.
Biäthyläthylenäther	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_4}H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4$	ebenso; specif. Gewicht 0,7993, Siedepunkt 123,5.
Methyläthyläthylenäther	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{'}{C_4}H_3 \\ \overset{'}{C_4}H_5\end{matrix}\right\} O_4$	ebenso.
Monäthyläthylenäther	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{'}{C_4}H_5 \\ H\end{matrix}\right\} O_4$	ätherische Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Aethylenate.

Auch den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole, dem Kalium-Natrium-Aethylat, -Methylat etc. analoge Verbindungen des Aethylenalkohols sind dargestellt, so namentlich:

Mononatriumäthylenat	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ Na \\ H\end{matrix}\right\} O_4$	Bilden sich bei der Behandlung von Aethylenalkohol mit Natrium.
Dinatriumäthylenat	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ Na_2\end{matrix}\right\} O_4$	
Kaliumäthyläthylenat	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{'}{C_4}H_5 \\ K\end{matrix}\right\} O_4$	Entsteht bei der Behandlung von Monäthyläthylenäther mit Natrium. Feste weisse Masse.

Haloidäther des Aethylens.

Aethylenchlorür.

Syn. Elaylchlorür, Carbylchlorür, Oel der holländischen Chemiker.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_4, Cl_2	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$

Aethylenchlorür (Oel der holländischen Chemiker).

Das Aethylenchlorür stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Sie siedet bei 85,5° C.,

ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt sie mit grüngesäumter Flamme und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

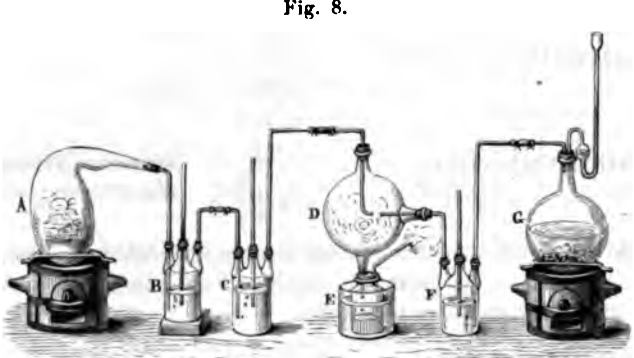
Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorür Chlorwasserstoff entzogen, und es entsteht die Verbindung C_4H_3Cl: einfach gechlortes Aethylen.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorür entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Diese Verbindung hat den Namen Oel der holländischen Chemiker erhalten, weil sie 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde.

Darstellung. Man erhält sie durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid. Den zur ersteren Darstellung geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 8.

Fig. 8.



In der Retorte A entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Aethylengas, leitet dasselbe in B durch concentrirte Schwefelsäure, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu befreien, hierauf in C durch Kalilauge, um schweflige Säure und Kohlensäure zu binden, von wo es in den Ballon D gelangt. In dem Kolben G entwickelt man auf bekannte Weise Chlorgas, und wäscht es in F mit Wasser. So wie die beiden Gase in dem Ballon D sich mischen, verbinden sie sich zu Aethylenchlorür, welches in Tropfen in die kalt gehaltene Flasche E rinnt. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification wird es gereinigt.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd bildet sich eine mit dem Aethylenchlorür isomere Verbindung: $C_4H_4Cl_2$, welche sich davon aber in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheidet. Sie hat nämlich ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, denn sie siedet schon bei 60° C., und wird von alkoholischer Kalilösung beinahe gar nicht angegriffen. Sie riecht dem Chloroform täuschend ähnlich. Man

Aethylidenchlorür. hat sie Aethylidenchlorür genannt.

Aethylenbromür.

Syn. Elaylbromür, Carbylbromür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_4, Br_2	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ Br_2\end{matrix}\right\}$

Aethylenbromür.

Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 0°C. zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet bei 129°C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure, und hat bei 21°C. ein specif. Gewicht von 2,163.

Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei der Einwirkung von Brom auf ölbildendes Gas oder Aethylen.

Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorür. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen:

$$C_4H_4, Br_2 = C_4\widehat{H_3Br} + HBr$$

Dieses zerfällt mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt in Acetylen C_4H_2 und Bromwasserstoff.

Aethylenjodür.

Syn. Elayljodür, Carbyljodür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_4, J_2	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ J_2\end{matrix}\right\}$

Aethylenjodür.

Lange, seidenglänzende, bei 70°C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85°C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Aethylenjodür bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte, und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze:

$$2\,(C_4H_5J) = C_4H_4J_2 + C_4H_4 + 2\,H$$

Chlorhydrine des Aethylens.

Chlorhydrine des Aethylens.

Wir verstehen darunter Verbindungen, welche durch directe Vereinigung des Aethylenoxydes mit Wasserstoffsäuren entstehen, den Charakter der zusammengesetzten Aether besitzen, durch Kalilauge in Aethylenoxyd und Chlor-, Brom- oder Jodkalium zerfallen, sich von den eigent-

lichen Haloïdäthern aber dadurch unterscheiden, dass sie Sauerstoff enthalten. Es sind gewissermaassen Oxychloride und leiten sich vom gemischten Typus Salzsäure-Wasser: $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right.$ ab.

Aethylenoxychlorür.

Syn. Glycolchlorhydrin. Einfach salzsaurer Glycoläther.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4O_2 . HCl$	$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C_4}H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$

Aethylenoxychlorür.

Farblose, bei 128° C. siedende Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Durch Natriumamalgam wird das Aethylenoxychlorür in Alkohol verwandelt:

$$C_4H_5O_2Cl + 2H = C_4H_6O_2 + HCl.$$

Die einfachste Darstellungsweise des Aethylenoxychlorürs besteht darin, Aethylenoxyd- und Salzsäuregas zu gleichen Volumina zu mischen, wobei sich die beiden Gase vollständig zu Aethylenoxychlorür verdichten. Auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich diese Verbindung, so wie wenn man eine wässrige Lösung von Chlormagnesium mit Aethylenoxyd in Berührung bringt.

Aethylenoxybromür.

Auch ein Aethylenoxybromür $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C_4}H_4 \\ Br \end{matrix}\right\} O_2$ ist in analoger Weise dargestellt.

Ferner Aethylen-Acetyloxychlorür (Glycolchloracetin):

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{|}{H_3}O_2 \\ \overset{\prime\prime}{C_4}H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylen-Acetyloxychlorür.

Oelige Flüssigkeit von 1,178 specif. Gewicht, bei 145° C. siedend. Man erhält diese Verbindung, indem man Chlorwasserstoffgas in einfach Essigsäure-Aethylenäther leitet, und Wasser zusetzt:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_4H_4} \\ C_4\overset{|}{H_3}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4 + 2HCl = 2HO + HCl + \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_4}H_4 \\ C_4\overset{|}{H_3}O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$$

Auch bei der Behandlung von Aethylenalkohol mit Acetylchlorür erhält man diese Verbindung.

Schwefelverbindungen des Aethylens.

Aethylensulfür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4H_4, S_2	$\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\}S_2$

Weisser, pulverförmiger Körper, bei 110° C. schmelzend, und bei etwa 200° C. sublimirend; verdunstet aber schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser krystallinisch gefällt.

Aethylensulfür.

Das Aethylensulfür verbindet sich mit Brom zu der Verbindung $C_4H_4S_2Br_2$.

Man erhält das Aethylensulfür bei der Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Aethylenbromür auf einfach Schwefelkalium und Destillation, wobei es sich aus den übergehenden Dämpfen krystallinisch absetzt.

Durch Behandlung der Verbindung des Aethylensulfürs mit Brom: $C_4H_4S_2Br_2$ mit Silberoxyd und Wasser, oder durch Kochen des Aethylensulfürs mit Salpetersäure erhält man die Verbindung $C_4H_4S_2O_2$. Farblose, rhomboëdrische, in Wasser lösliche Krystalle.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren entsteht die Verbindung $C_4H_4S_2O_4$, unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Salpetersäure, woraus sie sich unverändert in kleinen Krystallen abscheidet.

Aethylensulfhydrat.

Syn. Aethylenmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4S_2, 2HS$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_4$

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,123 specif. Gewicht, bei 146° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch in Kalilauge löst es sich und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Scheint sich mit Ammoniak verbinden zu können. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge.

Aethylenmercaptan.

Das Aethylenbleimercaptid $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\Pb_2\end{matrix}\right\}S_4$ ist ein eigelber Niederschlag.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht das Aethylenmercaptan in Disulfoäthylensäure über.

Man erhält das Aethylensulfhydrat durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_4 + 2\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$$

Diäthylensulfid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4S_2, C_4H_4S_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \end{matrix}\right\} S_4$

Diäthylensulfid.

Weisse, glänzende Nadeln und Blättchen, oder aus ätherischer Lösung krystallisirend, wohl ausgebildete, glasglänzende Prismen. Löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Wasser. Schmilzt bei 111° C. und sublimirt unzersetzt. Seine Dämpfe sind von penetrantem Geruch.

Es verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod direct zu den Verbindungen:

$$(\overset{\shortparallel}{C_4}H_4)_2 S_4, O_4$$
$$(\overset{\shortparallel}{C_4}H_4)_2 S_4 Cl_4$$
$$(\overset{\shortparallel}{C_4}H_4)_2 S_4 Br_4$$
$$(\overset{\shortparallel}{C_4}H_4)_2 S_4 J_4$$

Das Diäthylensulfid bildet sich auf verschiedene Weise. So beim Erhitzen von Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür, ferner beim Erwärmen von Aethylenquecksilbermercaptid mit Aethylenbromür, und endlich bei mehrtägigem Erhitzen von Aethylensulfür mit Schwefelkohlenstoff auf 160° bis 170° C.

Aethylenoxysulfid.

Syn. Aethylenmonosulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_4O_2, 2HS$	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}$

Aethylenoxysulfid.

Farblose, schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich ist, und dem Mercaptan ähnlich riecht. Seine Auflösung wird durch die Salze schwerer Metalle flockig gefällt.

Durch Salpetersäure wird das Aethylenoxysulfid in Isäthionsäure verwandelt.

Man erhält das Aethylenoxysulfid bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Aethylenoxychlorür: $C_4H_5ClO_2 + KS, HS = KCl + C_4H_6O_2S_2$.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Das Aethylen lässt sich so wie das einatomige Aethyl in das Molekül des Ammoniaks oder des Ammoniums einführen, und erzeugt so Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter Durch die zweiatomige Natur des Aethylens ist es aber bedingt, dass diese Basen sich vom secundären Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat ableiten, demnach Diaminbasen oder Diammoniumbasen sind. Ihre Bildungsweisen sind in der Regel analog denjenigen der Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale.

Aethylendiamin.

$$\left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

Aethylendiamin.

Das Aethylendiamin ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Es reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren vollkommen und siedet bei 120° C. Specif. Gewicht des Dampfes 2,00.

Das Aethylendiamin ist eine zweisäurige Base wie die Diamine überhaupt, und bildet mit 2 Aeq. Säure krystallisirbare Salze. Mit 2 Aeq. Wasser verbindet es sich zu einem schwer zersetzbaren Hydrat. Salpetrige Säure zersetzt das Aethylendiamin unter Entwickelung von Stickgas; es bilden sich dabei Oxalsäure, Aethylenoxyd und als intermediäres Product ein nicht näher untersuchter krystallisirbarer Körper.

Das Aethylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür oder Jodür auf Ammoniak nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ Br_2\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}H_2\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2 = \left.\begin{array}{r}H_2\\ Br_2\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

Durch successive Behandlung des Aethylendiamins mit Aethyljodür entstehen die gemischten Diamine:

$$\left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ (C_4H_5)_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)_2\end{array}\right\}N_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)_2\\ J_2\end{array}\right\} \qquad \text{Typus} \; \left.\begin{array}{r}H_2\\ H_2\\ H_2\\ H_2\\ J_2\end{array}\right\}N_2$$

Diäthyläthylendiamin — Teträthyläthylendiamin — Hexäthyläthylendiammoniumjodür

Letztere Verbindung, das Jodür einer Diammoniumbase, nimmt weiteres Aethyl als eine gesättigte Verbindung nicht mehr auf.

Diäthylendiamin.

$$\left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ C_4''H_4\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

Diäthylendiamin.

Farblose, bei 170° C. siedende Flüssigkeit. Ihre Dampfdichte ist 2,9, was mit obiger Formel übereinstimmt.

Das Diäthylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:

$$2\left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ Br_2\end{array}\right\} + 4\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ H\end{array}\right\}N = \left.\begin{array}{r}C_4''H_4\\ C_4''H_4\\ H_2\end{array}\right\}N_2 + 2\left.\begin{array}{r}H\\ Br\end{array}\right\} + NH_4Br$$

Bei der Behandlung mit Jodäthyl liefert das Diäthylendiamin eine flüchtige Base und eine nicht flüchtige Diammoniumbase:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_4}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} (\overset{''}{C_4}H_4)_2 \\ (\overset{'}{C_4}H_5)_4 \\ J_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Diäthyldiäthylendiamin — Teträthyldiäthylendiammoniumjodür

Jodmethyl verhält sich gegen die Aethylendiamine ganz analog dem Jodäthyl; es erzeugt leicht krystallisirbare gemischte Basen, so z. B.:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_2}H_3)_2 \\ (\overset{'}{C_2}H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} (\overset{'}{C_2}H_3)_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} (\overset{''}{C_4}H_4)_2 \\ (\overset{'}{C_2}H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} (\overset{'}{C_2}H_3)_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$$

Hexmethyläthylendiammoniumjodür — Tetramethyldiäthylendiammoniumjodür

Diese und alle ähnlichen Jodüre verwandeln sich bei der Behandlung mit Silberoxyd in leicht lösliche sehr ätzende Basen, deren in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalze in Prismen krystallisiren.

Triäthylendiamin.

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{''}{C_4}H_4 \end{matrix}\right\} N_2$$

Triäthylendiamin.

Diese Base stellt eine bei 210° C. siedende noch wenig studirte Flüssigkeit dar.

Man erhält sie bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:

$$3\, C_4H_4, Br_2 + 6\, NH_3 = C_{12}H_{12}N_2 + 2\, HBr + 4\, NH_4Br$$

Die bromwasserstoffsauren Salze sämmtlicher Aethylendiamine werden durch Kali zersetzt; die freigewordenen Basen vereinigen sich dabei aber mit Wasser zu Hydraten, welche erst durch Destillation über festes Aetzkali ihr Hydratwasser verlieren, und durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Gemischte Aethylenbasen.

Gemischte Aethylenbasen.

Durch die Einwirkung von Aethylenbromür auf Phenylamin, Aethylamin oder andere einatomige Aminbasen entstehen ebenfalls zahlreiche, grossentheils noch wenig untersuchte gemischte Basen, die zum Theil Diamin-, zum Theil Diammoniumbasen sind. Wir führen beispielsweise nachstehende an:

Aethylenbromür und Phenylamin geben:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_{12}}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_{12}}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}H_4 \\ (\overset{'}{C_{12}}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} H_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$$

Diphenyldiäthylendiamin — Diphenyläthylendiamin — Aethylendiphenyldiammoniumbromür

Aethylenbromür und Aethylamin liefern

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_4 \\ (\overset{I}{C_4}H_5)_2 \\ H_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} (\overset{II}{C_4}H_4)_2 \\ (\overset{I}{C_4}H_5)_2 \\ H_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylendiäthyldiammoniumbromür   Diäthylendiäthyldiammoniumbromür

Triaminbasen des Aethylens.

Triamine und Tetramine. Indem durch zweiatomige oder überhaupt durch mehratomige Alkoholradicale mehrere Ammoniak-Moleküle allmählich angehäuft und zusammengehalten werden können, entstehen mehratomige Basen, die sich vom Typus $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $\left.\begin{matrix} H_4 \\ H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_4$ ableiten.

Triamine und Tetramine. Sie bilden sich bei der Einwirkung der Bromüre zweiatomiger Alkoholradicale auf Ammoniak nach den nachstehenden Formelgleichungen, worin als zweiatomiges Radical das Aethylen gewählt ist:

$$2\,C_4H_4,Br_2 + 4\,NH_3 = (\overset{II}{C_4}H_4)_2H_8N_3,Br_3 + H_4NBr$$

Aethylenbromür   Diäthylentriammonium-tribromür

$$3\,C_4H_4,Br_2 + 6\,NH_3 = (\overset{II}{C_4}H_4)_3H_{10}N_4,Br_4 + 2\,(NH_4Br)$$

Aethylenbromür   Triäthylentetrammonium-tetrabromür

Diäthylentriammoniumtribromür und Triäthylentetrammoniumtetrabromür finden sich in der That unter den Producten der Einwirkung des Aethylenbromürs auf Ammoniak.

Destillirt man das erstgenannte Tribromür mit Kali, so gehen Triaminbasen zwischen 200° und 230° C. über, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_4}H_4 \\ \overset{II}{C_4}H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} \overset{II}{C_4}H_4 \\ \overset{II}{C_4}H_4 \\ \overset{II}{C_4}H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

Diäthylentriamin   Triäthylentriamin

Diäthylentriamin und Triäthylentriamin. Beide Basen sind stark alkalische Flüssigkeiten, lösen sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether, und bilden weniger leicht Hydrate wie die Diamine. Das Diäthylentriamin siedet annähernd bei 208°, das Triäthylentriamin bei 216° C. Sie bilden mit Säuren drei Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Aeq. Säure. Die Salze sind meist prachtvoll krystallisirt. Auch die Platindoppelsalze zeichnen sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit aus.

Auch gemischte Triaminbasen des Aethylens sind dargestellt, so z. B.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{C}_4 H_4)_2 \\ (\overset{'}{C}_4 H_5)_3 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C}_4 H_4)_3 \\ (\overset{'}{C}_4 H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3$$

Diäthylentriäthyltriamin — Triäthylentriäthyltriamin

Triäthylentetramin $\left.\begin{matrix}(\overset{''}{C}_4 H_4)_3 \\ H_6\end{matrix}\right\} N_4$ ist noch wenig studirt; sein Platindoppelsalz, Triäthylentetrammonium-Platinchlorid, ist ein blassgelbes amorphes Pulver.

Die Zahl der bisher dargestellten mehratomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen des Aethylens ist bereits eine sehr beträchtliche; da aber alle diese Körper vorläufig ausschliesslich theoretisches Interesse beanspruchen können, so mag die Anführung der oben erwähnten genügen. Sie erläutern hinreichend die vor allem wichtige Thatsache, dass die mehratomigen Alkoholradicale, indem sie mehrere Ammoniakmoleküle zusammenzuankern vermögen, eine noch weit grössere Anzahl von Basen liefern können, wie die einatomigen Alkoholradicale, und dass wir durch sie zu immer höher und höher zusammengesetzten Verbindungen dadurch gelangen, dass der typische Wasserstoff aller dieser polyatomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen durch andere einatomige Alkoholradicale Aequivalent für Aequivalent vertretbar ist.

Oxyäthylenbasen.

Oxyäthylenbasen.

Durch die Behandlung von Aethylenoxyd mit concentrirtem wässrigen Ammoniak bilden sich durch einfache Synthese: durch directe Vereinigung der Moleküle des Aethylenoxydes und des Ammoniaks Verbindungen von stark basischen Eigenschaften, welche man Oxyäthylenbasen oder auch wohl Aethylenoxamine genannt hat. Man kann sie vom gemischten Typus Ammoniak-Wasser ableiten, indem in den Aethylenoxaminen diese beiden Typen durch das zweiatomige Radical Aethylen zusammengenietet werden.

Diese Basen bilden sich übrigens auch bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Aethylenoxychlorür.

Es sind folgende Aethylenoxyamine dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C}_4 H_4\end{matrix}\right\} O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_2 \\ \overset{''}{C}_4 H_4\end{matrix}\right\} O_4 \quad \left.\begin{matrix}H_3 \\ \overset{''}{C}_4 H_4\end{matrix}\right\} O_6 \quad \left.\begin{matrix}H_3 \\ \overset{''}{C}_4 H_4 \\ \overset{''}{C}_4 H_4 \\ \overset{''}{C}_4 H_4\end{matrix}\right\} O_8$$

$$\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_4 H_4 \\ H\end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_4 H_4 \\ \overset{''}{C}_4 H_4\end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}_4 H_4 \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Aethylenoxyamin — Diäthylenoxyamin — Triäthylenoxyamin — Tetrathylenoxyamin

Diäthylen- und Triäthylenoxamin werden durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten, Aethylenoxyamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxychlorür; Teträthylenoxyamin endlich bildet sich, wenn man Triäthylenoxyamin mit Aethylenoxyd behandelt, wobei directe Vereinigung beider Stoffe stattfindet.

Die Oxyäthylenbasen sind noch sehr unvollkommen beschrieben. Im freien Zustande stellen sie syrupartige Flüssigkeiten von deutlich alkalischer Reaction dar, welche die Salzsäure unter Bildung krystallisirbarer Salze neutralisiren und sich mit Platinchlorid zu ebenfalls krystallisirbaren gelben Doppelsalzen vereinigen.

Behandelt man Triäthylenoxyamin mit 2, 3 und 4 Aeq. Aethylenoxyd, so entstehen sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication, und in dem Maasse, als sich das Aethylenoxyd in diesen Verbindungen anhäuft, schwächt sich ihr basischer Charakter ab. Die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze und namentlich ihrer Platindoppelsalze nimmt in gleichem Maasse ab. Es tritt also auch hier die bezeichnende Eigenthümlichkeit des Aethylens als eines zweiatomigen Alkoholradicals auf, sich in Verbindungen anzuhäufen.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Die Phosphor- und Arsenderivate der einatomigen Alkoholradicale, wie des Aethyls, Methyls u. s. w., erhält man bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorchlorür oder Arsenchlorür auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.). Man erhält auf diese Weise Triäthylphosphin, Trimethylphosphin, Triäthylarsin etc.

Behandelt man in analoger Weise Aethylenbromür: $C_4 H_4 Br_2$, mit Triäthylphosphin oder Triäthylarsin, so erhält man, wie dies aus der nun schon wiederholt constatirten Eigenthümlichkeit des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen, von vornherein zu erwarten ist, zahlreiche basische phosphor- und arsenhaltige Aethylenderivate. Da die Zahl und die complexe Zusammensetzung derselben für den Anfänger geradezu verwirrend ist, und sie nur theoretisches Interesse, in diesem Sinne aber allerdings ein hohes, beanspruchen können, so beschränken wir uns, schematische Uebersichten zu geben.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Triäthylphosphin entstehen durch Zusammenlegung von 1 Aeq. Aethylenbromür und 1 oder 2 Aeq. Triäthylphosphin die Verbindungen:

$$C_{12}\overset{\prime}{H}_{15}P,\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_4 Br_2$$

$$(C_{12}\overset{\prime}{H}_{15}P)_2, C_4\overset{\shortparallel}{H}_4 Br_2$$

Durch salpetersaures Silber lässt sich nur die Hälfte des Broms aus der ersten Verbindung entfernen, während dagegen aus der zweiten dadurch sämmtliches Brom ausgefällt wird. In der ersten Verbindung ist das Brom zur Hälfte inniger gebunden; aus dem näheren Studium derselben ergiebt sich in der That, dass sie nicht in die Aethylenreihe gehört, sondern das Bromür einer Monophosphoniumbase ist, welche die Radicale Aethyl und Bromäthyl: $C_4 \widehat{H_4 Br}$, enthält, letzteres dadurch entstanden, dass das Aethylen durch Anlagerung von 1 Aeq. Brom einatomig geworden ist. Demgemäss schreiben wir die rationelle Formel dieser Verbindung, des Triäthylbromäthylphosphoniumbromürs, wie folgt:

Triäthylbromäthylphosphoniumbromür.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_4\overset{\prime}{H}_5 \end{matrix}\right\} P$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{\widehat{H_4 Br}} \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Typus — Triäthylbromäthylphosphoniumbromür

Digerirt man aber dieses Bromür mit frisch gefälltem Silberoxyd, so tritt sämmtliches Brom aus, dafür aber HO_2 ein, und man erhält das Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat:

Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\text{Typus}\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_4H_5\\\overset{\prime}{C}_4H_5\\\overset{\prime}{C}_4H_5\end{matrix}\right\}P\\\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime}{H}_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\text{Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat}\end{matrix}$$

eine stark kaustische, alkalisch reagirende Base.

Erhitzt man das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür auf 240° C., so erleidet es eine weitere Verwandlung, indem 1 Aeq. H und 1 Aeq. Br als HBr austreten, und dadurch das Radical C_4H_4Br in $\overset{\prime}{C}_4H_3$ (Vinyl) übergeht. Man erhält so das Triäthylvinylphosphoniumbromür:

Triäthylvinylphosphoniumbromür.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\text{Typus}\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_4H_5\\\overset{\prime}{C}_4H_5\\\overset{\prime}{C}_4H_5\end{matrix}\right\}P\\\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C}_4H_3\\Br\end{matrix}\right\}\\\text{Triäthylvinylphosphoniumbromür}\end{matrix}$$

Die durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Triäthylphosphin entstehende Verbindung $(C_{12}H_{15}P)_2, C_4H_4Br_2$ dagegen, welche man erhält, wenn man 1 Aeq. Aethylenbromür auf 2 Aeq. Triäthylphosphin einwirken lässt, enthält das unversehrte Radical Aethylen, sie gehört in die Aethylenreihe, und stellt sich bei näherem Studium dar als das Bromür eines Diphosphoniums (P_2H_8), in welchem 6 Aeq. H durch 6 Aeq. Aethyl, und 2 Aeq. H durch 1 Aeq. des zweiatomigen Aethylens vertreten sind. Durch das letztere werden die beiden Triäthylphosphinmoleküle verankert.

Das Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid, $P_2(\overset{\prime}{C}_4H_5)_6\overset{\prime\prime}{C}_4H_4, Br_2$, erhält man auch, wenn man Triäthylbromäthylphosphoniumbromür mit noch 1 Aeq. Triäthylphosphin zusammenbringt: $C_{16}H_{19}Br_2P + C_{12}H_{15}P = C_{28}H_{34}Br_2P_2$. Es findet demnach eine einfache Umlagerung des Broms statt.

Behandelt man Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid mit frisch gefälltem Silberoxyd, so verwandelt es sich in

Hexäthyläthylendiphosphoniumoxydhydrat:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_6\,\overset{\prime\prime}{C_4}H_4P_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_2\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_2\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_2\end{matrix}\right\}P_2\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4\end{matrix}$$

Hexäthyläthylendiphosphoniumoxydhydrat.

Aeusserst kaustische, fast geruchlose Flüssigkeit von stark alkalischem und zugleich bitterem Geschmack, an der Luft Kohlensäure anziehend, im luftleeren Raume zu einer syrupartigen Masse eindickend, die auf Zusatz von Kalilauge das Hydrat in Gestalt von Oeltröpfchen ausscheidet. Schwer zersetzbar und in den chemischen Reactionen der Kalilauge vielfach gleich. Auch gegen Jod und Schwefel verhält sich die Lösung des Hexäthyläthylendiphosphoniumoxydhydrats wie Kalilauge. Giebt endlich mit Schwefelwasserstoff ein Sulfhydrat.

Das Platindoppelsalz der Base $(\overset{\prime\prime}{C_4}H_5)_6\,\overset{\prime\prime}{C_4}H_4P_2, Cl_2, 2\,PtCl_2$ krystallisirt in monoklinometrischen gelben, in Wasser nahezu unlöslichen Säulen.

Gemischte Phosphammonium u. Phospharsoniumbasen.

Behandelt man Triäthylbromäthylphosphoniumbromür statt mit Triäthylphosphin mit Trimethylphosphin oder mit beiden zugleich, so erhält man nachstehende Verbindungen, deren Formeln hinreichen werden, um ihren theoretischen Werth zu veranschaulichen. Wir wählen in diesem Falle eine Schreibweise, welche versinnlicht, wie durch das zweiatomige Aethylen die übrigen Atomgruppen gewissermaassen zusammengenietet werden:

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_2}H_3)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_2}H_3)_3\,P\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenhexamethyldiphosphoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_2}H_3)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,P\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylentrimethyltriäthyldiphosphoniumbromür

Behandelt man Triäthylbromäthylphosphoniumbromür mit Triäthylarsin, so erhält man:

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,As\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,As\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenhexäthyldiarsoniumbromür

Durch die Einwirkung endlich von Ammoniak entstehen die gemischten Phosphammonium- und Phospharsoniumverbindungen:

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,P\\H_3\,N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylentriäthylphosphammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_2}H_3)\,H_2N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylentriäthylmethylphosphammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_3)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)\,H_2N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenteträthylphosphammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_2\,H\,N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_2}H_3)_3\,P\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylentrimethyltriäthylphosphammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3\,As\\H_3\,N\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylentriäthylarsammoniumbromür

$$\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3P\\(\overset{\prime}{C_4}H_5)_3As\end{matrix}\right\}Br_2$$

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromür

Sulfosäuren des Aethylens.

Sulfosäuren des Aethylens.

Wir zählen hierher einige auf verschiedene Weise unter der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids entstehende Verbindungen, in welchen nach ihren Bildungs- oder Umsetzungsweisen die Radicale Sulfuryl: $\overset{\prime\prime}{S_2}O_4$, oder S_2O_2, und Aethylen angenommen werden können.

Aethylenschwefelsäure.

Syn. Sulfoglycolsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_4O_2, 2SO_3, 2HO$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix}H\\\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\\\overset{\prime\prime}{S_2}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_6$$

Aethylenschwefelsäure.

Diese Säure ist nur in Gestalt ihres Barytsalzes bekannt: $C_4H_5BaS_2O_{10}$, welches man erhält, wenn man Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt sättigt und zur Krystallisation abdampft. Durch Erhitzen mit Barytwasser zerfällt das Salz in schwefelsauren Baryt und Aethylenalkohol.

Wie die Formel des Barytsalzes zeigt, ist die Säure einbasisch.

Disulfäthylensäure.

Syn. Disulfätholsäure.

Typus
$$\left.\begin{matrix}H_2\\\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right.\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$
Formel
$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\\\overset{\prime\prime}{S_2}O_4\end{matrix}\right\}\\\overset{\prime\prime}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$
oder

Typus
$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\quad\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$
Formel
$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\\\overset{\prime\prime}{S_2}O_2\\\overset{\prime\prime}{S_2}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$$

Disulfätholsäure.

Diese der Disulfometholsäure homologe Säure kann wie diese betrachtet werden als ein der schwefligen Säure oder als ein der Schwefelsäure entsprechendes Derivat, man kann darin das Radical S_2O_4 oder das Radical S_2O_2 annehmen.

Schwierig krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser lösliche, stark sauer reagirende und schmeckende Masse.

Disulfäthylensaurer Baryt: $C_4H_4Ba_2S_4O_{12}$, krystallisirt in sechsseitigen Blättern und lässt sich aus verdünnter kochender Salpetersäure unzersetzt umkrystallisiren. Leicht löslich in Wasser.

Man erhält die Disulfäthylensäure auf mehrfache Weise. So bei der Behandlung des Aethylensulfhydrats, des Oxysulfocarbonsäure-Aethylenäthers und des Sulfocarbonsäure-Aethylenäthers mit concentrirter Salpetersäure, und durch die

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid oder auf Aethylcyanür (Propionitril).

Isäthionsäure.

Syn. Aethylenschweflige Säure.

Nach der Radicaltheorie:

$C_4H_4O_2, 2SO_2, 2HO$

Nach der Typentheorie:

$$\text{Typus}\ \left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H_2 \end{matrix}\right. \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{'}{S_2}O_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{oder} \quad \text{Typus}\ \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{C_4}H_4 \\ \overset{''}{S_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_6$$

Auch in dieser Säure kann man demnach entweder das Radical der Schwefel- oder jenes der schwefligen Säure annehmen, doch sprechen für letztere Formel mehr Gründe wie für die erstere.

In Wasser ungemein leicht lösliche, zerfliessliche Krystallnadeln, kann in Wasser gelöst gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, wodurch sie sich von der isomeren Aetherschwefelsäure unterscheidet.

Isäthionsäure.

Ihre Salze sind meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich.

Der isäthionsaure Baryt, $C_4H_5BaS_2O_8$, krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, und zersetzt sich erst beim Erhitzen über 300° C. Isäthionsaures Ammoniak, $C_4H_5 . NH_4S_2O_8$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen auf 200° C. liefert dieses Salz unter Verlust von 2 Aeq. Wasser Taurin (s. unten).

Die Isäthionsäure ist, wie aus ihrer Formel hervorgeht, eine mehratomige aber nur einbasische Säure, d. h. ihre Salze enthalten nur 1 Aeq. Metall.

Behandelt man isäthionsaures Kali mit Phosphorchlorid, so erhält man eine chlorhaltige Verbindung von der Formel $C_4H_4S_2O_4Cl_2$, welche man als das Chlorid des Radicals der Isäthionsäure $C_4\widehat{H_4, S_2}O_4$ betrachten kann. Nach einer anderen Anschauung wäre dieser chlorhaltige Körper das Chlorid der chloräthylschwefligen Säure (Chlordithionsäure), $C_4\widehat{H_4Cl}, S_2O_4, Cl$, und in der That lässt sich daraus freie chloräthylschweflige Säure, Dithionsäure und durch Behandlung mit Ammoniak Taurin gewinnen.

Man erhält die Isäthionsäure bei der Behandlung von Aethylenoxysulfid (Aethylenmonosulfhydrat) mit Salpetersäure, und bei der Behandlung des Taurins mit salpetriger Säure. Man kann die Säure aber auch auf eine andere Weise gewinnen, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol oder Aether.

Darstellung.

Zur Darstellung der Isäthionsäure leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid zu Aether, verdünnt mit Wasser und kocht einige Stunden lang. Man neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und filtrirt kochend ab. Beim Erkalten krystallisirt disulfometholsaurer Baryt aus, und das Filtrat giebt beim Eindampfen Krystalle von isäthionsaurem Baryt, woraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure gewonnen wird. Die Theorie dieses Vorganges werden wir bei der Aethionsäure kennen lernen.

Taurin.

Syn. Isäthionamid.

Empirische Formel: $C_4H_7NS_2O_6$

Nach der Typentheorie:

$$\text{Typus} \quad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad\qquad \text{Formel} \quad \left.\begin{matrix} H_2 \\ S_2''O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \left.\begin{matrix} C_4''H_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Nach dieser Formel enthielte das Taurin das Radical Aethylen und das Radical der schwefligen Säure, demnach dieselben Radicale wie die Isäthionsäure, es wäre Isäthionamid. Das Taurin wird übrigens auch wohl als Amidodithionsäure (amidoäthylschweflige Säure) bezeichnet, und erhielte dann die Radicalformel $C_4\overset{\frown}{H_4}.NH_2.S_2O_5, HO$. Wie aus der Darstellung des Taurins erhellt, steht es zur Isäthionsäure und zur äthylschwefligen Säure in gleich naher Beziehung.

Taurin.

Das Taurin bildet grosse säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind; es ist ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Mineralsäuren lösen es auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber unverändert wieder aus; es geht überhaupt weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen ein. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Wird es mit kohlensaurem Natron geglüht, so erhält man eine Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Kali zersetzt es in Ammoniak, schwefligsaures und essigsaures Kali.

Durch salpetrige Säure geht es in Isäthionsäure über:

$$\underbrace{C_4H_7NS_2O_6}_{\text{Taurin}} + NO_3, HO = \underbrace{C_4H_6S_2O_8}_{\text{Isäthionsäure}} + 2\,HO + 2\,N$$

Vorkommen.

Vorkommen. Das Taurin wurde in den Mollusken-Muskeln, in den Organen verschiedener Plagiostomen, dem Schliessmuskel der Auster, in den Nieren (zuweilen) und im Lungengewebe aufgefunden, es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Galle durch Säuren und Fäulniss, und daher rührt wahrscheinlich auch sein Vorkommen im Darminhalt. In der Galle ist es wahrscheinlich als Paarling in der Taurocholsäure (siehe diese) enthalten. Gallen, welche schwefelfrei sind, wie z. B. die Schweinegalle, liefern kein Taurin.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Taurin durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks bis auf 200° C.; es verliert letzteres dabei 2 Aeq. Wasser und geht in Taurin über; in der That ist

$$\begin{array}{rll} & C_4H_9O_8NS_2 & = \text{isäthionsaures Ammoniak} \\ \text{minus} & H_2O_2 & = 2\text{ Aeq. Wasser} \\ \hline & C_4H_7O_6NS_2 & = 1\text{ Aeq. Taurin} \end{array}$$

es verhält sich demnach das Taurin gewissermaassen wie das Amid der Isäthionsäure. Auch durch den Uebergang des Taurins in Isäthionsäure durch salpetrige Säure ist die nahe Beziehung des Taurins zur Isäthionsäure festgestellt.

Man erhält aber das Taurin auch noch künstlich auf eine andere Weise, durch Erwärmen, nämlich der **chloräthylschwefligen Säure** (s. S. 377) mit Ammoniak auf 100° C.:

$$\underset{\text{Chloräthylschweflige Säure}}{C_4H_4ClS_2O_5, HO} + NH_3 = \underset{\text{Taurin}}{C_4H_7NS_2O_6} + HCl$$

Nach dieser Reaction erscheint das Taurin als amidoäthylschweflige Säure.

Darstel

Man erhält das Taurin aus Ochsengalle, indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, das Filtrat vom Dyslysin und der Choloidinsäure verdunstet, das sich ausscheidende Kochsalz entfernt, und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Noch einfacher erhält man es, wenn man gefaulte Galle mit Essigsäure fällt, das Filtrat verdunstet, und den Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt.

Aethionsäure.

Empirische Formel:

$$C_4H_6S_4O_{14}$$

Ueber die rationelle Formel der Aethionsäure herrscht noch Unsicherheit. Die vorgeschlagenen typischen Formeln sind nachstehende:

Typus	Formel	Typus	Formel
$\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_2\\\overset{''}{C_4}H_4\\\overset{''}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\(\overset{''}{S_2}O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$

Nach der ersten Formel wäre die Aethionsäure äthylenschweflige Schwefelsäure, d. h. sie enthielte ausser Aethylen die Radicale der schwefligen und der Schwefelsäure. Für diese Formel spricht ihre Zersetzung beim Kochen ihrer Lösung in Wasser. Sie zerfällt nämlich dann in Isäthionsäure und freie Schwefelsäure. Nach der letzteren Formel enthielte sie zweimal das Radical der Schwefelsäure, und ihr Uebergang in Isäthionsäure erfolgte durch Trennung des Moleküls der Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, wo dann der Rest $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\\overset{''}{S_2}O_4\end{matrix}\right\}O_2$ mit einem Molekül Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Isäthionsäure bildete.

Aethionsäure.

Ist nur in wässriger Lösung als stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit bekannt. Beim Kochen der wässrigen Lösung und selbst beim Verdunsten *in vacuo* zerlegt sie sich in Isäthionsäure und Schwefelsäure. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und enthalten 2 Aeq. Metall. Die Aethionsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Der

äthionsaure Baryt, $C_4H_4Ba_2S_4O_{14}$, zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. und beim Kochen seiner wässrigen Lösung.

Man erhält die Aethionsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol oder Aether, Vermischen des Products mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt. Die Lösung des Barytsalzes wird im luftverdünnten Raume zur Krystallisation gebracht. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten.

Aethionsäureanhydrid.

Syn. Carbylsulfat.

Empirische Formel:

$$C_4H_4S_4O_{12}$$

Typische Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S_2}O_2\\ \overset{''}{C_4}H_4\\ \overset{''}{S_2}O_4\end{matrix}\right\}O_6 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\ (\overset{''}{S_2}O_4)_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Carbylsulfat.

In Alkohol und Aether lösliche Krystallmasse, welche an feuchter Luft zerfliesst, indem sie Wasser bindet und in Aethionsäure übergeht.

Man erhält das Carbylsulfat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol, und beim Durchleiten von Aethylengas und Schwefelsäureanhydriddampf durch eine gut abgekühlte Glasröhre, worin sich die Krystalle absetzen.

Bei der Wechselwirkung von Schwefelsäureanhydrid und Alkohol bildet sich demnach primär Carbylsulfat; dieses geht in Aethionsäure unter Aufnahme von Wasser über, und letztere zerfällt in wässriger Lösung gekocht in Isäthionsäure und Schwefelsäure.

Polyäthylenalkohole.

Polyäthylenalkohole.

Lässt man Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol einwirken, so vereinigen sich die beiden Verbindungen zu complexeren Verbindungen, welche den Charakter von Alkoholen besitzen, zusammengesetzte Aetherarten bilden und durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren übergehen, aber das Radical Aethylen mehrmals enthalten und sich demnach auch von complicirteren Condensationstypen des Wassers ableiten. Man hat diese merkwürdigen Verbindungen Polyäthylenalkohole genannt.

Sie entstehen durch einfache Addition der Moleküle des Aethylenoxyds und des Aethylenalkohols, wie nachstehende Formeln erläutern:

$$\frac{\text{Aethylenoxyd } \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2}{\text{Aethylenalkohol } \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4} = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6 \text{ Diäthylenalkohol}$$

$$\frac{\text{2 Aeq. Aethylenoxyd } \begin{matrix}\left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2\\ \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2\end{matrix}}{\text{1 Aeq. Aethylenalkohol } \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4} = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8 \text{ Triäthylenalkohol}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{3 Aeq. Aethylenoxyd} & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & \\ & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & \\ & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_{10} \\ \text{1 Aeq. Aethylenalkohol} & \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 & \text{Tetraäthylenalkohol} \end{array}$$

und so weiter. Auch diese Verbindungen geben einen Beweis für die Neigung des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen. Die Polyäthylenalkohole bilden sich übrigens auch noch auf andere Weise, so beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit wasserfreien Säuren, wobei ihre zusammengesetzten Aether entstehen, die durch Behandlung mit Baryt in Barytsalz der angewandten Säure und Polyäthylenalkohole übergehen.

So giebt Aethylenoxyd (3 Aeq.) und Essigsäureanhydrid (1 Aeq.) Essigsäure-Triäthylenäther:

$$\begin{array}{lcl} \text{3 Aeq. Aethylenoxyd} & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & \\ & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & \\ & \left.\overset{''}{C_4}H_4\right\}O_2 & = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_3\\ (C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_8 \\ \text{1 Aeq. Essigsäureanhydrid} & \left.\begin{matrix}C_4\overset{'}{H_3}O_2\\ C_4\overset{'}{H_3}O_2\end{matrix}\right\}O_2 & \text{Essigsäure-Triäthylenäther} \end{array}$$

und dieser liefert mit Barythydrat behandelt Triäthylenalkohol und essigsauren Baryt:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{'}{C_4}H_4)_3\\ (C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_8 + \left.\begin{matrix}H_2\\ Ba_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\\ Ba_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8$$

Essigsäure-Triäthylenäther — 2 Aeq. Baryt — 2 Aeq. essigsaurer Baryt — Triäthylenalkohol

Endlich erhält man die Polyäthylenalkohole beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Aethylenoxybromür, wobei sich zunächst Diäthylenalkohol und Bromwasserstoffsäure bilden:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_4}H_4\\ Br\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

Diäthylenalkohol nun abermals mit Aethylenoxybromür behandelt liefert Triäthylenalkohol und so fort. So giebt Pentäthylenalkohol und Aethylenoxybromür Hexäthylenalkohol:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_5\\ H_2\end{matrix}\right\}O_{12} + \left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_4}H_4\\ Br\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{C_4}H_4)_6\\ H_2\end{matrix}\right\}O_{14} + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

Die Polyäthylenalkohole bis zum Hexäthylenalkohol dargestellt, sind syrupdicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluida, die erst weit über 200° C. sieden, oder, namentlich höher complicirte, nur im luftleeren Raume unzersetzt destillirt werden können. Der Diäthylenalkohol siedet bei 250° C., der Triäthylenalkohol bei 287° C., der Tetraäthylenalkohol erst über 300° C. unter partieller Zersetzung. Pentäthylenalkohol und Hexäthylenalkohol lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt destilliren.

Liefern mit Säuren zusammengesetzte Aether und gehen durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren über.

Bei der Behandlung mit Säurehydraten gehen die Polyäthylenalkohole unter Elimination von Wasser in zusammengesetzte Aether über.

Unter der Einwirkung der Salpetersäure, oder des Sauerstoffs unter Mitwirkung von Platinmohr liefern sie eigenthümliche Säuren, die zu den Polyäthylenalkoholen in demselben Verhältniss stehen wie die Säuren des Aethylenalkohols zu diesem.

So liefert der Aethylenalkohol bei vorsichtiger Oxydation Glycolsäure:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 - 2H + 2O = \left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Aethylenalkohol — Glycolsäure

Diäthylenalkohol giebt in analoger Weise Diglycolsäure:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C_4}H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6 - 4H + 4O = \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6$$

Diäthylenalkohol — Diglycolsäure

Während bei dem Uebergange des Aethylenalkohols in Glycolsäure das Aethylen unter Verlust von 2 H und Eintritt von 2 O in das zweiatomige Säureradical Glycolyl: $C_4H_2O_2$, übergeht (vergl. S. 355), werden bei der Oxydation des Diäthylenalkohols zu Diglycolsäure beide Aequivalente Aethylen in Glycolyl verwandelt.

Behandelt man dagegen Triäthylenalkohol mit oxydirenden Agentien, so werden von den 3 Aeq. Aethylen nur 2 Aeq. in Glycolyl verwandelt, während das dritte unverändert in der entstehenden Säure bleibt und es resultirt Diglycoläthylensäure:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8 - 4H + 4O = \left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\ C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8$$

Triäthylenalkohol — Diglycoläthylensäure

Es ist bemerkenswerth, dass die aus der Oxydation der Polyäthylenalkohole hervorgehenden Säuren die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren zeigen, und zuweilen sogar mit ihnen isomer sind. So ist die Diglycolsäure der Aepfelsäure isomer.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Dieselben sind sehr zahlreich, indem sich in den Aethylen-Haloïden der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch die entsprechenden Salzbildner vertreten lässt. Die beststudirten sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlorürs, welche man durch weitere Einwirkung des Chlors auf letztere Verbindung im Sonnenlichte erhält, und die mit den S. 176 beschriebenen Substitutionsderivaten des Chloräthyls isomer, allein in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Charakteren, wie z. B. Siedepunkt, davon wesentlich verschieden sind.

Da diese Verbindungen nur theoretisches Interesse beanspruchen können, wird ihre Anführung genügen.

$\overset{''}{C_4}H_3Cl\}$ einfach	$\overset{''}{C_4}H_2Cl_2\}$ zweifach	$\overset{''}{C_4}HCl_3\}$ dreifach	$\overset{''}{C_4}Cl_4\}$ vierfach
	gechlortes Aethylen		
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_3Cl\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ einfach	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_2Cl_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ zweifach	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}HCl_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ dreifach	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}Cl_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ vierfach
	gechlortes Aethylenchlorür		
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}Cl_4\\Br_2\end{matrix}\right\}$ 4 fach gechlortes Aethylenbromür	$\overset{''}{C_4}H_3Br\}$ 1 fach gebromtes Aethylen	$\overset{''}{C_4}H_3J\}$ 1 fach gejodetes Aethylen	$\overset{''}{C_4}Br_4\}$ 4 fach gebromtes Aethylen
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_3Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$ 1 fach gebromtes Aethylenbromür	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_3Cl\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ 1 fach gechlortes	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}H_2Cl_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ 2 fach gechlortes Acetal	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}HCl_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ 3 fach gechlortes

Propylen.

Syn. Tritylen.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_6	$\overset{''}{C_6}H_6\}$

Das Propylen ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süsslich schmeckendes und erstickend riechendes Gas von 1,498 specifischem Gewicht, welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbirt, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure giebt beim Erhitzen Propylalkohol. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 400° C. geht es in Propylchlorür, C_6H_7Cl, über: $C_6H_6 + HCl = C_6H_7Cl$.

Propylen.

Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise; so z. B., wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodürs mit Salzsäure und Zink, bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Allyljodür ($C_4H_5Zn + C_6H_5J = ZnJ + C_4H_4 + C_6H_6$) neben Aethylen, und bei der Einwirkung des zweifach Chlorkohlenstoffs: C_2Cl_4, auf Zinkäthyl ebenfalls neben Aethylen, endlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Kali:

Bildung.

$$\underset{\text{Essigsaures Kali}}{2(KO, C_4H_3O_3)} + \underset{\text{Oxalsaures Kali}}{2KO, C_4O_6} = \underset{\text{Propylen}}{C_6H_6} + 4(KO, CO_2) + C_2O_4$$

und noch auf mehrfach andere Weise.

Darstellung. Die einfachste Art seiner Darstellung besteht darin, Allyljodür, C_6H_5J, in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber zusammenzubringen, und das beim gelinden Erwärmen entweichende Propylengas aufzufangen.

Den Vorgang versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

$$\underset{\text{Allyljodür}}{C_6H_5,J} + HCl + 4\,Hg = \underset{\text{Propylen}}{C_6H_6} + Hg_2J + Hg_2Cl$$

Propylenalkohol.

Syn. Propylglycol, Propylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie: $C_6H_6O_2, 2HO$

Nach der Typentheo[rie]: $\left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H}_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Propylenalkohol (Propylglycol). Farblose, ölige, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche, dickliche Flüssigkeit von süssem, hintennach etwas empyreumatischem Geschmack. Siedet bei 188° C., und hat bei 0° C. ein specifisches Gewicht von 1,051.

Geht durch vorsichtig geleitete Oxydation in Milchsäure über. Bei sehr energischer Einwirkung oxydirender Agentien wird der Propylenalkohol zu Glycolsäure und Oxalsäure, bei vorsichtig geleiteter dagegen zu Milchsäure oxydirt. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol entsprechende intermediäre Säure, während die der Oxalsäure homologe, die Malonsäure, noch wenig bekannt ist:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_6H_8O_4} + 4\,O = \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_6H_8O_4} + 8\,O = \underset{\text{Malonsäure}}{C_6H_4O_8} + 4\,HO$$

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Propylenalkohol in Propylalkohol verwandelt:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_6H_8O_4} + 2\,HJ = 2\,J + \underset{\text{Propylalkohol}}{C_6H_8O_2} + 2\,HO$$

welcher bei weiterer Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure sich in Propyljodür verwandelt:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_6H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Propyljodür}}{C_6H_7J} + 2\,HO$$

Darstellung. Man erhält den Propylenalkohol in ganz ähnlicher Weise wie den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Propylenäther. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung erläutert:

$$\underset{\text{Essigsäure-Propylenäther}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_6H_6}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{2 Aeq. Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{2 Aeq. essigsaures Kali}}{\left.\begin{matrix}(C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Propylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_4\overset{'}{H_6}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Auch bei der Behandlung von einfach salzsaurem Glycerinäther, $C_6H_6O_4,HCl$ (Chlorhydrin, Glyceryloxychlorür), mit Natriumamalgam und Wasser erhält man Propylenalkohol:

$$C_6H_6O_4,HCl + 2\,H = C_6H_8O_4 + HCl$$

Propylenäther.

Syn. Propylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie: $C_6H_6O_2$

Nach der Typentheorie: $\overset{\shortparallel}{C_6}H_6\}O_2$

Diese dem Propylaldehyd isomere Verbindung stellt eine bei 35° siedende neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,859 specif. Gewicht dar, löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Propylenäther.

Man erhält das Propylenoxyd bei der Destillation von einfach salzsaurem Propylenäther (Propylenoxychlorür) mit Kalilauge, wobei das Propylenoxyd überdestillirt.

Essigsäure-Propylenäther.

Syn. Zweifach essigsaures Propylglycol.

Nach der Radicaltheorie: $C_6H_6O_2, 2(C_4H_3O_3)$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6\\(C_4\overset{\shortmid}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Farblose neutrale, in Wasser unlösliche, etwas nach Essig riechende Flüssigkeit von 1,109 specifischem Gewicht bei 0° C., und bei 186° C. siedend.

Essigsäure-Propylenäther.

Mit Basen zerfällt er in essigsaure Salze und Propylenalkohol.

Man erhält den Essigsäure-Propylenäther durch Erhitzen von Propylenbromür mit essigsaurem Silberoxyd und fractionirte Destillation, wobei man das zwischen 180° C. und 190° C. Uebergehende gesondert auffängt.

Der Vorgang ist derselbe wie bei der analogen Darstellung des Essigsäure-Aethylenäthers:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6\\Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag_2\\(C_4\overset{\shortmid}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6\\(C_4\overset{\shortmid}{H_3}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Ag_2\\Br_2\end{matrix}\right\}$$

Brompropylen — 2 (essigsaures Silber) — Essigsäure-Propylenäther — 2 Bromsilber

Propylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie: C_6H_6, Cl_2

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

Von dieser Verbindung, die sich bei directer Einwirkung des Chlorgases auf Propylengas bildet, ist weiter nichts bekannt, als dass es eine bei 104° C. siedende Flüssigkeit von 1,151 specif. Gewicht ist.

Propylenchlorür.

Durch weitere Einwirkung von Chlor kann in ihr der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor ersetzt werden. Durch alkoholische Kalilösung kann dem Propylenchlorür 1 Aeq. H Cl entzogen werden, wodurch es in einfach gechlortes Propylen übergeführt wird:

$$C_6H_6, Cl_2 - HCl = C_6\widehat{H_5Cl}$$

Nach dieser Reaction könnte man das Propylenchlorür als: $C_6 H_5 Cl, H Cl$, d. h. als Allylchlorür-Chlorwasserstoff betrachten.

Propylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6 H_6 Br_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_6 H_6} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$

Propylen-bromür.

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,974 specifischem Gewicht. Siedet bei 145° C., und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Wird durch directe Einwirkung von Brom auf Propylengas, so lange noch Entfärbung stattfindet, erhalten.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung analog dem Propylenchlorür, und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylenalkohols.

Propylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6 H_6, J_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_6 H_6} \\ J_2 \end{matrix}\right\}$

Propylen-jodür.

Farblose, ätherische Flüssigkeit von 2,49 specif. Gewicht, sich an der Luft und am Lichte rasch zersetzend, und dann die Augen zu Thränen reizend. Bei — 10° C. wird es noch nicht fest. Mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder unter Erwärmung auf 50° bis 60° C. auf einander einwirken.

Propylenoxychlorür.

Syn. Propylenchlorhydrin. Einfach salzsaurer Propylenäther.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6 H_6 O_2 . H Cl$	$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C_6 H_6} \end{matrix}\right\} O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Propylen-oxychlorür.

Neutrale, ätherartig riechende, etwas süssschmeckende Flüssigkeit von 1,13 specif. Gewicht. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Kali erhitzt Chlorkalium und Propylenäther.

Bildet sich bei der Behandlung von Propylenalkohol mit trocknem, salzsaurem Gase.

Auch ein Propylensulfür: $\overset{\prime\prime}{C_6 H_6}\} S_2$, ist dargestellt und zwar durch Einwirkung von einfach Schwefelnatrium auf Propylenbromür. Es ist ein weisses, amorphes, dem Aethylensulfür äusserst ähnliches Pulver.

Endlich gehört noch zu den Propylenverbindungen die

Disulfopropiolsäure (Disulfopropylensäure) $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6 \\ (\overset{\shortparallel}{S_2}O_4)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_6 \\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_2 \\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_8$

die man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid erhält. Die Säure ist isolirt nicht dargestellt. Von ihren Salzen nur das Barytsalz.

Substitutionsderivate des Propylens.

Dieselben sind ebenso zahlreich, wie die des Aethylens. Praktisches Interesse hat keines, es wird daher zur theoretischen Orientirung ihre Aufzählung genügen. Es sind folgende:

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_5Cl \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 1 fach gechlortes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_4Cl_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 2 fach gechlortes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_3Cl_3 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 3 fach gechlortes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_2Cl_4 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 4 fach gechlortes

Propylenchlorür

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}HCl_5 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 5 fach gechlortes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}Cl_6 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ 6 fach gechlortes

Propylenchlorür

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_5Br \\ Br_2\end{matrix}\right\}$ 1 fach gebromtes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}H_4Br_2 \\ Br_2\end{matrix}\right\}$ 2 fach gebromtes

Propylenbromür

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}H_3Br_3 \\ Br_2\end{matrix}\right\}$ 3 fach gebromtes, $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_6}Cl_6 \\ Br_2\end{matrix}\right\}$ 6 fach gechlortes

Propylenbromür

Butylen.

Nach der Radicaltheorie: C_8H_8

Nach der Typentheorie: $\overset{\shortparallel}{C_8}H_8\}$

Farbloses, bei + 3° C. zu einem dünnen, wasserhellen Liquidum condensirbares Gas von 1,926 specif. Gewicht und lauchartigem Geruch. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol ziemlich, von Aether reichlich absorbirt. Auch von Eisessigsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt.

Mit Jodwasserstoffsäure verbindet es sich zu jodwasserstoffsaurem Butylen, mit Brom zu Brombutylen.

Die Bildungsweisen des Butylens sind sehr mannigfaltig. Man erhält es bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf Butylalkohol, beim Erhitzen fetter Säuren mit Natronkalk, bei dem Durchleiten der Producte der trocknen Destillation der Fette durch rothglühende Röhren, bei der Destillation

des Kautchouks, neben Butyl bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis, u. a. a. W. m.

Butylenalkohol.

Syn. Butylglycol, Butylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_8O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_8}H_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Butylenalkohol (Butylglycol).

Farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süssem und aromatischem Geschmack. Siedet bei 183° C., und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Butylenalkohol analog dem Propylenalkohol (vergl. S. 384) zu Butylalkohol reducirt.

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Butylactinsäure. Seine Darstellung ist der der übrigen Glycole analog.

Essigsäure-Butylenäther.

Syn. Essigsaures Butylglycol.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_8O_2, 2C_4H_3O_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_8}H_8\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Essigsäure-Butylenäther.

Gegen 200° C. siedende, in Alkohol und Aether lösliche, ölige farblose Flüssigkeit, beim Erwärmen schwach essigähnlich riechend. Durch Alkalien wird diese Verbindung, deren Darstellung analog der der übrigen essigsauren Glycole ist, leicht in Butylenalkohol und essigsaure Alkalien umgesetzt.

Butylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_8Cl_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_8}H_8\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

Butylenchlorür.

Farblose wasserhelle, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von aromatischem Geruch, und 1,0953 specif. Gewicht bei 0° C. Siedet bei 122° C. Durch weingeistige Kalilösung wird ihm Chlorwasserstoff entzogen.

Bildet sich durch directe Vereinigung von gleichen Volumina Chlorgas und Butylen.

Butylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_8Br_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_8}H_8\\Br_2\end{matrix}\right\}$

Butylenbromür.

Bei 160° C. siedende farblose Flüssigkeit.

Bildet sich ebenfalls durch directe Vereinigung. Durch weingeistiges Ammoniak wird es in einfach gebromtes Butylen, $C_8\widehat{H_7}Br$, verwandelt.

Amylen.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{10}$ — Nach der Typentheorie: $C_{10}\overset{\shortparallel}{H}_{10}\}$

Das Amylen ist eine leichtbewegliche, aromatisch, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 39° C. siedet, angezündet mit weisser Flamme brennt, und dampfförmig eingeathmet, anästhesirende Wirkungen ausübt, d. h. Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorruft, daher es auch als Anästheticum in der Chirurgie angewendet wurde. Es hat aber das Chloroform in dieser Anwendung nicht zu verdrängen vermocht, und wird gegenwärtig nicht mehr gebraucht.

Amylen wurde als Anästheticum in der Chirurgie statt des Chloroform anzuwenden versucht.

Auch das Amylen bildet sich auf mehrfache Weise; zunächst bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk, endlich bei der Behandlung des Amyljodürs mit Zinkamalgam. Merkwürdig sind diejenigen Bildungsweisen, welche auf einer Zusammenlegung der Moleküle einfacher Kohlenwasserstoffe beruhen, also durch Synthese erfolgen. So erhält man Amylen bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodür in höherer Temperatur:

$$Zn, C_4H_5 + C_6H_5, J = ZnJ + C_{10}H_{10}$$

Auch bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Chloroform bildet sich Amylen neben Aethylhydrür:

$$C_2HCl_3 + 3(Zn, C_4H_5) = C_{10}H_{10} + 3(ZnCl) + C_4H_6$$

Darstellung.

Die beste Methode seiner Darstellung besteht darin, vollkommen gereinigten und namentlich weingeistfreien Amylalkohol mit überschüssigem Chlorzink bei 130° C. zu destilliren, und das Destillat mit Kalihydrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zu rectificiren. Durch wiederholte Rectificationen wird es vollkommen rein erhalten.

Paramylen, Diamylen u. s. w.

Bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink bilden sich neben mehreren höheren Kohlenwasserstoffen auch mehrere dem Amylen polymere weit weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe: $C_{20}H_{20}$ (Paramylen, Diamylen), $C_{30}H_{30}$ (Triamylen), $C_{40}H_{40}$ (Tetramylen, Metamylen).

Das Amylen vereinigt sich direct mit den Salzbildnern, aber auch mit Jodwasserstoffsäure zu einer Verbindung, die dem Amyljodür gleich zusammengesetzt ist: $C_{10}H_{11}J$. Allein sie unterscheidet sich von letzterer Verbindung nicht allein durch ihren niedrigeren Siedepunkt, der bei 130° liegt, sondern auch dadurch, dass sie mit Silberoxyd behandelt eine Flüssigkeit giebt, welche nicht Amylalkohol, sondern mit diesem ebenfalls nur isomer ist. Man hat diesen Körper **Amylenhydrat** genannt, wonach er die Formel $C_{10}H_{10}, 2HO$ erhält. Der Ausgangspunkt für die Darstellung

Amylenhydrat.

dieser Verbindung erhält dann die Formel $C_{10}H_{10}$, HJ, und den Namen Amylenjodwasserstoff oder jodwasserstoffsaures Amylen.

Amylenalkohol.

Syn. Amylglycol, Amylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{10}O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{10}H_{10}} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Amylenalkohol (Amylglycol).

Im reinen Zustande ist der Amylenalkohol eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei — 15° C. nicht fest, aber so zähe wird, dass sie nicht mehr fliesst. Sein specifisches Gewicht bei 0° C. ist = 0,987; er siedet bei 177° C. und destillirt unzersetzt über.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Amylenalkohol in allen Verhältnissen löslich. Mit Platinschwarz vermischt und der Luft ausgesetzt, wird er rasch sauer; die dabei sich bildende Säure ist noch nicht näher studirt, wahrscheinlich ist sie $C_{10}H_{10}O_6$.

Durch Salpetersäure wird der Amylenalkohol in Oxalsäure verwandelt, die ihm eigenthümliche Säure wäre aber die Pyrotartrylsäure:

$$\underset{\text{Amylenalkohol}}{C_{10}H_{12}O_4} + 4O = \underset{\text{unbekannt}}{C_{10}H_{10}O_6} + 2HO$$

$$\underset{\text{Amylenalkohol}}{C_{10}H_{12}O_4} + 8O = \underset{\text{Pyrotartrylsäure}}{C_{10}H_8O_8} + 4HO$$

Man erhält den Amylenalkohol in ganz analoger Weise, wie den Aethylen- und Propylenalkohol, indem man nämlich Essigsäure-Amylenäther mit Kalilauge destillirt, wobei essigsaures Kali im Rückstande bleibt. Da in den beim Aethyl- und Propylglycol gegebenen Formelgleichungen die betreffenden Radicale einfach durch Amylen ersetzt zu denken sind, so wird es überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

Amylenäther.

Syn. Amylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_{10}O_2$	$\overset{\prime}{C_{10}H_{10}}\} O_2$

Amylenäther.

Diese dem Valeraldehyd isomere Verbindung ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit von 0,824 specif. Gewicht bei 0°, von angenehmem ätherartigem Geruch und herbem Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Angezündet brennt sie leicht und mit gelber Flamme.

Man erhält den Amylenäther in analoger Weise wie den Propylenäther: durch Destillation nämlich von einfach salzsaurem Amylenäther, $C_{10}H_{10}O_2$, HCl (Amylenoxychlorür), mit Kali.

Essigsäure-Amylenäther.

Syn. Zweifach essigsaures Amylglycol.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{10}O_2, 2(C_4H_3O_3)$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{''}{H}_{10} \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Essigsäure Amylenäther.

Farblose, neutrale, in Wasser vollkommen unlösliche Flüssigkeit, sich bei Einwirkung von Alkalien sehr leicht in essigsaure Alkalien und Amylenalkohol spaltend.

Wird in analoger Weise dargestellt, wie die homologen Verbindungen der Aethylen- und Propylenreihe. Man lässt nämlich Amylenbromür auf essigsaures Silberoxyd einwirken, wobei eine Umsetzung zu Bromsilber und Essigsäure-Amylenäther erfolgt. Man vergleiche die bei der Aethylen- und Propylenreihe gegebenen Formelgleichungen.

Amylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{10}Cl_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{''}{H}_{10} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$

Amylenchlorür.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Siedet bei 130° C. und hat bei 24° C. ein specif. Gewicht von 1,05.

Bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor und Amylen.

Amylenbromür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{10}Br_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{''}{H}_{10} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$

Amylenbromür.

Ebenfalls farblose, ölige Flüssigkeit, auf directe Weise gebildet.

Amylenoxychlorür.

Syn. Amylenchlorhydrin. Einfach salzsaurer Amylenäther.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_{10}O_2, HCl$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} H \\ C_{10}\overset{''}{H}_{10} \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$

Amylenoxychlorür.

Wurde durch die Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Amylenalkohol mit überschüssiger Salzsäure verunreinigt erhalten, und konnte bisher noch nicht rein dargestellt werden. Die Verbindung zersetzt sich bei der Destillation.

Substitutionsderivate der Amylenreihe.

Von Substitutionsproducten der Amylenreihe kennt man:

$C_{10}\overset{''}{H_9Cl}\}$ einfach gechlortes

$C_{10}\overset{''}{H_9Br}\}$ einfach gebromtes

$C_{10}\overset{''}{H_8Br_2}\}$ zweifach gebromtes

Amylen.

$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{''}{H_9Br} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$

einfach gebromtes Amylenbromür

Höhere Glieder der Reihe.

Höhere Glieder der Reihe.

Die höheren Glieder der Reihe der zweiatomigen Alkoholradicale der Formel $C_n H_n$ sind in ihren Verbindungen so wenig studirt und überhaupt noch so wenig gekannt, dass wir uns darauf beschränken, sie anzuführen, und einige allgemeine Bemerkung n daran zu knüpfen.

Hexylen (Caproylen)	$C_{12} H_{12}$	bei 60 bis 70° siedende Flüssigkeit.
Heptylen (Oenanthylen)	$C_{14} H_{14}$	bei 85 bis 95° siedende Flüssigkeit.
Octylen (Caprylen)	$C_{16} H_{16}$	siedet zwischen 110° u. 122°.
Nonylen (Pelargylen)	$C_{18} H_{18}$	siedet zwischen 135° u. 150°.
Diamylen	$C_{20} H_{20}$	siedet bei 160°.
Ceten	$C_{32} H_{32}$	bei 275° siedendes Oel.
Ceroten	$C_{54} H_{54}$	bei 57° schmelzende wachsartige Substanz.
Melen	$C_{60} H_{60}$	bei 62° schmelzende krystallinische Masse.

Alle diese Kohlenwasserstoffe stellen zweiatomige Radicale dar, welche sich namentlich direct mit 2 Aeq. Chlor und Brom vereinigen. Ihre sonstigen Verbindungen sind aber noch wenig oder gar nicht gekannt. Sie bilden sich bei der Behandlung der einatomigen Alkohole mit wasserentziehenden Agentien: concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink. Die Radicale vom **Hexylen** bis **Diamylen** inclusive werden alle bei der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink erhalten. Das **Heptylen** gewinnt man ausserdem auch aus dem **Heptylenchlorür**, $C_{14} H_{14} Cl_2$, welches man durch Destillation von Oenanthylhydrür (Oenanthol) mit Phosphorchlorid gewinnt.

Durch Behandlung dieses Chlorürs mit Natrium erhält man das freie Heptylen.

Auch die sogenannten **Erdharze** und das **Paraffin** gehören wahrscheinlich hierher (s. w. unten).

b. Säureradicale.

1. Intermediäre Reihe.

Allgemeine Formel:

$$C_n \overset{\shortparallel}{H}_{n-2} O_2.$$

In diese Reihe gehören die bisher bekannten Glieder:

Carbonyl	$\overset{\shortparallel}{C_2 \; O_2}$
Glycolyl	$C_4 \overset{\shortparallel}{H_2} O_2$
Lactyl	$C_6 \overset{\shortparallel}{H_4} O_2$
Butylactyl	$C_8 \overset{\shortparallel}{H_6} O_2$
Valerolactyl . . .	$C_{10} \overset{\shortparallel}{H_8} O_2$
Leucyl	$C_{12} \overset{\shortparallel}{H_{12}} O_2$

Carbonyl.

Syn. Kohlenoxyd, Kohlenoxydgas.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2O_2	$\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\}$

Die Formel C_2O_2 für das Carbonyl oder Kohlenoxyd setzt eine Verdopplung der gewöhnlichen, bisher angenommenen: CO, und natürlich ebenso eine Verdopplung der Formel der Kohlensäure und der davon derivirenden Verbindungen voraus. Die Gründe, welche eine derartige Verdopplung rechtfertigen, wurden bereits in der Einleitung, S. 5, 28 und 29, umständlich erörtert.

Carbonyl (Kohlenoxyd).

Die Eigenschaften, das Vorkommen, die Bildung und Darstellung des Carbonyls oder Kohlenoxyds wurden bereits im I. Bd. dieses Werkes, 2te Aufl. S. 312, beschrieben.

Carbonylsäure.

Syn. Kohlensäurehydrat.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2O_4, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Ist im freien Zustande nicht bekannt. Die kohlensauren Salze bilden zwei Reihen: neutrale und saure Salze.

Carbonylsäure. Kohlensaure Salze

Die Formel der ersteren ist $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$

Die Formel der sauren $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$

worin M ein beliebiges Metall bedeutet.

Sie sind bereits im ersten Bande abgehandelt, die zusammengesetzten Aether des Carbonyls bei den betreffenden Alkoholradicalen.

Carbonylsäureanhydrid.

Syn. Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2O_4	$\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\}O_2$

Eigenschaften, Bildung u. s. w. der Kohlensäure sind im I. Bde. 2te Aufl. S. 305 u. s. f., ausführlich beschrieben.

Kohlensäure.

Carbonylchlorür.

Syn. Chlorkohlenoxyd, Phosgengas.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2O_2, 2Cl$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2}O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

Farbloses Gas von 3,424 specif. Gewicht, von erstickendem zu Thränen

Carbonylchlorür.

reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:

$$C_2O_2\,2Cl + 2HO = C_2O_4 + 2HCl$$

Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure, Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

Das Carbonylchlorür bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, und bei der trocknen Destillation der trichloressigsauren Salze und anderer gechlorter Producte.

Ammoniak- und Ammoniumderivate des Carbonyls.

Carbonylamid.

Syn. Carbamid, Harnstoff.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Carbamid (Harnstoff). Eigenschaften.

Weisse, seideglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Bei gestörter oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt, und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässerige Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Verbindungen des Harnstoffs.

Der Harnstoff oder das Carbamid verbindet sich, ähnlich den Amiden überhaupt mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpetersaurer Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$, NO_5, HO, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt, und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Der salpetersaure Harnstoff ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässerige Lösung effloresclrt sehr stark, und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei 100° C. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxalsaurer Harnstoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(C_2H_4N_2O_2)$, C_4O_6, $4HO$, bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung von Oxalsäure- und Harn-

stofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Silberoxyd: $C_2H_4N_2O_2$, 3 AgO, bildet sich, wenn feuchtes Silberoxyd in eine Harnstofflösung gebracht wird, in Gestalt einer grauen krystallinischen Masse.

Harnstoff-Silberoxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $C_2H_4N_2O_2$, 4 HgO zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung: $C_2H_4N_2O_2$, 3 HgO.

Harnstoff-Quecksilberoxyd.

Harnstoff-Chlornatrium: $C_2H_4N_2O_2$, NaCl + 2 aq., scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Die Anwesenheit von Harnstoff bewirkt ferner die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern, welche man früher als für die Gegenwart von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten beweisend gehalten hat. Es haben aber auch andere Stoffe die Eigenschaft, die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern zu veranlassen.

Harnstoff-Chlornatrium.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2 . AgO, NO_5$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält dabei die Verbindungen:

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.

$$C_2H_4N_2O_2,\ 2\,HgO,\ NO_5$$
$$C_2H_4N_2O_2,\ 3\,HgO,\ NO_5$$
$$C_2H_4N_2O_2,\ 4\,HgO,\ NO_5$$

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Fährt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung

oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt, und der Niederschlag enthält 1 Aeq. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 4 Aeq., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann.

Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Diese von Liebig ersonnene Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man zu dem Harn, dessen Harnstoffgehalt bestimmt werden soll, nachdem vorher die darin enthaltene Phosphorsäure durch eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ausgefällt ist, aus einem Tropfglase (Bürette) so lange von einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd tropfenweise zufügt, bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefällt wird. Unter titrirten Lösungen aber versteht man solche, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen man vorher genau bestimmt hat. Dies geschieht in vorliegendem Falle, indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, und nun abliest, wie viel Raumtheile der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd man zur Beendigung der Reaction verbraucht hat. Eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst Titriren, und unter Titrirmethoden versteht man Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung der Wage durch einfache Berechnung aus dem verbrauchten Volumen titrirter Lösungen.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wird der Harnstoff bis über 100° C. erhitzt, so entweicht Ammoniak, und bei stärkerem Erhitzen auf 150° bis 160° C. hat man im Rückstande Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Cyansäure.

Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss des Harns in kohlensaures Ammoniumoxyd.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in kohlensaures Ammoniumoxyd:

$$C_2H_4N_2O_2 + 4\,HO = C_2H_8N_2O_6 = 2\,NH_4O, C_2O_4.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässerige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, und derselbe Vorgang findet bei der Fäulniss des Harns unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr, und braust mit Säuren) statt, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man eine Harnstofflösung in zugeschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240° C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestimmung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt band und wog.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = C_2O_4 + 4N + 4HO$.

Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien. Er ist ferner ein Bestandtheil sämmtlicher Organe der Plagiostomen, der Glasfeuchtigkeit des Auges, des Schweisses und des Blutes, welches aber unter normalen Verhältnissen nur sehr geringe Mengen davon enthält. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 20 bis 30 pr. m. und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 bis 35 Grammes. Der Harnstoff ist eines der Endproducte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose, des Umsatzes thierischer Gewebe zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen, und seine Bildung geht nicht, wie man früher glaubte, in den Nieren, sondern im Blute vor sich; das erklärt sein normales Vorkommen im Blute. Bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Ausscheidung desselben durch die Nieren gehemmt ist, ist er im Blute in reichlicherer Menge enthalten, ebenso im Schweisse, ja er findet sich dann auch in anderen Secreten, in hydropischen Exsudaten, im Speichel, im Erbrochenen. Auch im Fruchtwasser: der Amniosflüssigkeit, ist Harnstoff nachgewiesen.

Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere, und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Harnstoffs sind sehr mannigfaltige.

Künstliche Darstellung aus Carbonylchlorür und Ammoniak,

Zunächst bildet er sich bei der Einwirkung von Carbonylchlorür auf trocknes Ammoniakgas, ferner bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak unter Erhitzen bis zu 180° C. im zugeschmolzenen Glasrohr, ebenso durch gleiche Behandlung von Carbaminsäure-Aethyläther mit Ammoniak. Alle diese Bildungsweisen zeigen, dass der Harnstoff in der That nichts Anderes als das Amid der Kohlensäure ist. Die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorür und Ammoniak, welche nachstehende typische Formelgleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}H_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}$$

ist insofern von Interesse, als sie die Möglichkeit, eine organische, durch den Lebensprocess erzeugte Verbindung aus rein anorganischen Stoffen: aus Chlor, Kohlenoxyd und Ammoniak künstlich zu erzeugen, constatirt.

aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

Die Möglichkeit, den Harnstoff überhaupt künstlich zu erzeugen,

Der Harnstoff war die erste im Thierkörper durch den Lebensprocess erzeugte organische Verbindung, die künstlich dargestellt wurde.

wurde bereits vor vielen Jahren nachgewiesen, indem durch **Wöhler** gezeigt wurde, dass man den Harnstoff leicht und in reichlicher Menge durch Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd erhalten kann, welches sich dabei in Harnstoff umsetzt. In der That ist die Zusammensetzung des Harnstoffs und des cyansauren Ammoniumoxyds durch dieselbe empirische Formel ausdrückbar:

C_2NO, NH_4O = cyansaures Ammoniumoxyd = $C_2H_4N_2O_2$
C_2O_2, H_4N_2 = Carbamid (Harnstoff) = $C_2H_4N_2O_2$

und es erfolgt die Umwandlung daher nur durch eine Umlagerung der Atome.

Harnstoff wird ausserdem bei der Behandlung von Harnsäure mit oxydirenden Agentien oder activem Sauerstoff (Ozon), des Kreatins und Allantoins mit Alkalien, beim Kochen einer wässerigen Lösung der Oxalur- oder Allophansäure, — und auf mehrfach andere Weise erzeugt.

Darstellung aus Harn.

Der einfachste Weg, um den Harnstoff aus Menschenharn zu gewinnen, ist folgender: Man concentrirt den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um, und zersetzt ihn mit kohlensaurem Baryt, wobei sich salpetersaurer Baryt und Harnstoff bildet, der aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen, und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird.

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammoniumoxyd. Man vermischt cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässerigen Lösungen, dampft die Lösung ein, und zieht aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Alkohol aus.

Secundäre Amide des Carbonyls.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Secundäre Amide des Carbonyls: zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe.

Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale zusammen, das heisst, verdunstet man statt cyansaurem Ammoniak cyansaures Methylamin, Aethylamin, Phenylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten **zusammengesetzten Harnstoffe**, d. h. Carbamid, in welchem der typische Wasserstoff zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist, demnach secundäre Amide des Carbonyls.

Ebenso erhält man diese secundären Amide durch Behandlung der zusammengesetzten Aether der Cyansäure mit Ammoniak.

Die wichtigeren dieser secundären und tertiären Amide sind folgende:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ C_2H_3 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ C_4H_5 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ C_{10}H_{11} \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Methylharnstoff — Aethylharnstoff — Amylharnstoff — Phenylharnstoff

Die Bildung dieser secundären Amide versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe.

$$\underset{\text{Ammoniak}}{H_3N} + \underset{\text{Cyansäure}}{C_2NO,HO} = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

$$\underset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N} + \underset{\text{Cyansäure}}{C_2NO,HO} = \underset{\text{Methylharnstoff}}{C_4H_6N_2O_2}$$

$$\underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N} + \underset{\text{Cyansäure}}{C_2NO,HO} = \underset{\text{Aethylharnstoff}}{C_6H_8N_2O_2}$$

etc. etc.

Ferner

$$\underset{\text{Cyansaures Methyl}}{C_4H_3NO_2} + NH_3 = \underset{\text{Methylharnstoff}}{C_4H_6N_2O_2}$$

$$\underset{\text{Cyansaures Aethyl}}{C_6H_5NO_2} + NH_3 = \underset{\text{Aethylharnstoff}}{C_6H_8N_2O_2}$$

etc. etc.

So wie der Harnstoff das Amid der Kohlensäure ist, so kann man die Cyansäure: C_2NO,HO, als das Imid der Kohlensäure betrachten. In diesem Falle könnte ihre typische Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2''O_2 \end{matrix}\right\} N$$

geschrieben werden.

Dann lässt sich die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe in nachstehender Weise versinnlichen:

$$\frac{\text{Cyansäure} \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_2''O_2 \end{matrix}\right\} N}{\text{Ammoniak} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} = \underset{\text{Harnstoff}}{\left.\begin{matrix} H \\ C_2''O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2}$$

$$\frac{\text{Cyansäure} \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_2''O_2 \end{matrix}\right\} N}{\text{Methylamin} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} = \underset{\text{Methylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} H \\ C_2''O_2 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}$$

etc. etc.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Aminbasen zusammen, so entstehen die tertiären Amide:

Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

$$\underset{\text{Dimethylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ (C_2H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} \quad \underset{\text{Methyläthylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} \quad \underset{\text{Diäthylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} \quad \underset{\text{Aethylamylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}$$

$$\underset{\text{Aethylphenylharnstoff}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} \quad \underset{\text{Diphenylharnstoff (Flavin)}}{\left.\begin{matrix} C_2''O_2 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}$$

Die Bildung dieser tertiären Amide versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N} + \underset{\text{Cyansaures Methyl}}{C_2H_3O, C_2NO} = \underset{\text{Dimethylharnstoff}}{C_6H_8N_2O_2}$$

$$\underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N} + \underset{\text{Cyansaures Aethyl}}{C_4H_5O, C_2NO} = \underset{\text{Diäthylharnstoff}}{C_{10}H_{12}N_2O_2}$$

$$\underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N} + \underset{\text{Cyansaures Methyl}}{C_2H_3O, C_2NO} = \underset{\text{Methyläthylharnstoff}}{C_8H_{10}N_2O_2}$$

etc. etc.

Lässt man cyansaure Aetherarten auf secundäre Aminbasen einwirken, so erhält man ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. So giebt cyansaures Aethyl und Diäthylamin Triäthylharnstoff:

$$\underset{\text{Cyansaures Aethyl}}{C_2NO, C_4H_5O} + \underset{\text{Diäthylamin}}{C_8H_{11}N} = \underset{\text{Triäthylharnstoff}}{C_{14}H_{16}N_2O_2}$$

Der typische Wasserstoff im Carbamid lässt sich auch durch Metall- und durch Säureradicale vertreten.

Endlich lässt sich der typische Wasserstoff im Carbamid auch durch Metallradicale, wie z. B. Sesquistannäthyl: $Sn_2(C_4H_5)_3$, sowie durch einatomige Säureradicale vertreten; so erhält man durch Einwirkung von cyansaurem Sesquistannäthyl auf Ammoniak Sesquistannäthylharnstoff, und bei der Behandlung von Acetylchlorür mit Ammoniak den Acetylharnstoff:

$$\underset{\text{Sesquistannäthylharnstoff}}{\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ Sn_2(C_4H_5)_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_2} \qquad \underset{\text{Acetylharnstoff}}{\left.\begin{array}{l} C_2O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H_3 \end{array}\right\} N_2}$$

Eigenschaften des zusammengesetzten Harnstoffs.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem primären Harnstoff. Sie bilden farblose, in Wasser und Alkohol meist leicht lösliche Krystalle, und verbinden sich mit 1 Aeq. Säure zu salzartigen Körpern, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure schwer löslich und krystallisirbar sind.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit 1 Aeq. Alkoholradical sind nicht flüchtig, und liefern beim Kochen mit Kali kohlensaures Kali und Ammoniak und die entsprechende Aminbase. Die zusammengesetzten Harnstoffe mit 2 Aeq. Alkoholradical sublimiren beim Erhitzen unzersetzt. Ihre Zersetzung mit Kali ist jener der Harnstoffe mit 1 Aeq. Alkoholradical analog, nur liefern sie 2 Aeq. Aminbase. Beim Erhitzen in Salzsäuregas zerfallen sie in ein salzsaures Salz der Aminbase und Cyansäureäther, sie zerfallen demnach einfach in ihre Componenten. Diäthylharnstoff giebt auf diese Weise behandelt salzsaures Aethylamin und cyansaures Aethyl:

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_2O_2 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 + HCl = \frac{\left.\begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_2O_2 \end{array}\right\} N = \text{cyansaures Aethyl}}{\left.\begin{array}{l} C_4H_5 \\ H_2 \end{array}\right\} N, HCl = \text{salzsaures Aethylamin}}$$

Die Harnstoffe mit Säureradicalen, wie der Acetylharnstoff und die Harnstoffe, welche das Radical Phenyl enthalten, haben die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, nicht mehr. Es erklärt sich dieses aus der elektronegativen Natur dieser Radicale.

Auch die zweiatomigen Alkoholradicale können in das Molekül des Harnstoffs eintreten und zusammengesetzte Harnstoffe bilden. Die zweiatomige Natur dieser Radicale bedingt es aber, dass sie zwei Atome gewöhnlichen Harnstoffs zusammenankern, oder was dasselbe ist, dass sie durch Zusammenlagerung von 2 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. einer Diaminbase entstehen. Behandelt man cyansaures Silberoxyd mit salpetersaurem Aethylendiamin, so erhält man Chlorsilber und Aethylenharnstoff. Die Bildung dieses Harnstoffs wird ersichtlich durch folgendes Schema:

$$\frac{\text{2 Aeq. Cyansäure} = \left.\begin{matrix} H_2 \\ (\overset{\shortparallel}{C_2}O_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2}{\text{Aethylendiamin} \quad \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2} = \left.\begin{matrix} H_2 \\ (\overset{\shortparallel}{C_2}O_2)_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_4$$

Aethylenharnstoff

Der Aethylenharnstoff stellt farblose, sternförmig gruppirte Nadeln dar, ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem und in Weingeist schwieriger löslich, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in denen des gewöhnlichen Harnstoffs sehr ähnlichen Formen. Er schmilzt bei 192° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt er schwerlösliche Doppelsalze, jedoch mit Säuren, worin er sich auflöst, keine beständigen und krystallisirbaren Verbindungen.

Aethylenharnstoff.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

Auch von dem Aethylenharnstoff ist ein tertiäres Derivat bekannt: der Aethylendiäthylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ (\overset{\shortparallel}{C_2}O_2)_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_4}H_4 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

bildet sich durch Zusammenlagerung von 2 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Diäthyläthylendiamin.

Eine damit nur isomere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Aethylendiamin.

Diallylcarbamid.

Syn. Diallylharnstoff, Sinapolin.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ (\overset{\prime}{C_6}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Farblose, glänzende, fettig anzufühlende Blättchen, die zwischen 90° und 100° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sublimiren, jedoch

Sinapolin.

nur unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser destillirt, geht es jedoch mit den Wasserdämpfen über. Ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich.

Das Sinapolin entsteht aus dem ätherischen Senföl: Schwefelcyanallyl, bei der Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat oder Baryt:

$$\underset{\text{Senföl}}{2\,(C_8H_5NS_2)} + 2\,HO + 6\,PbO = \underset{\text{Sinapolin}}{C_{14}H_{12}N_2O_2} + 4\,PbS + 2\,(PbO, CO_2)$$

Carbonylaminsäure.

Syn. Carbaminsäure.

$$\left.\begin{matrix} NH_2 . \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \text{oder:} \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$$

Carbaminsäure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Nach der Analogie der übrigen zweiatomigen Säureradicale in ihrem Verhalten zu Ammoniakgas kann man schliessen, dass das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak: $2\,NH_3, C_2O_4$, das Ammoniumoxydsalz der Carbaminsäure, demnach

Das wasserfreie kohlensaure Ammoniak ist das Ammoniumoxydsalz der Carbaminsäure.

$$\left.\begin{matrix} NH_2 . \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$$

sei.

Aetherarten der Carbaminsäure (Urethane).

Am besten studirt sind die Aetherarten der Carbaminsäure, namentlich:

Carbaminsäure-Methyläther (Methylurethan) $\left.\begin{matrix} NH_2 . \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$ bei 52° C. schmelzende rhombische Tafeln, bei 177° C. siedend.

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan) $\left.\begin{matrix} NH_2 . \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ farblose Krystallblätter, unter 100° C. schmelzend, bei 180° C. sublimirend. Leicht löslich.

Des Urethans geschah bereits S. 155 Erwähnung. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man Harnstoff und Alkohol.

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan) $\left.\begin{matrix} NH_2 . \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220°. Ist isomer mit Leucin.

Bildungsweisen derselben.

Man erhält diese Aetherarten, oder die Urethane, bei Behandlung der Kohlensäureäther mit Ammoniak, bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole, und endlich bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole.

Phenylcarbaminsäure.

Syn. Anthranilsäure.

$$NH.\overset{'}{C_{12}}H_5.\overset{''}{C_2}O_2 \atop H \Big\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{'}{C_{12}H_5} \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Phenyl-carbaminsäure.

Gelbliche, glänzende Krystallblättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 155° C. und sublimirt in höherer Temperatur bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylamin:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4} = \underset{\text{Phenylamin}}{C_{12}H_7N} + C_2O_4$$

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert sie Salicylsäure:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + 2\,HO + 2\,N$$

Die Phenylcarbaminsäure ist einbasisch und bildet mit 1 Aeq. Metall neutrale, meist in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze.

Man erhält die Phenylcarbaminsäure beim Kochen von Indigblau mit Natronlauge. Nach längerem Kochen sättigt man mit Schwefelsäure, dampft ein, und behandelt mit kaltem Weingeist, welcher phenylcarbaminsaures Kali aufnimmt, welches durch Zersetzung mit einer Säure die freie Phenylcarbaminsäure liefert.

Die Phenylcarbaminsäure ist isomer mit Salicylaminsäure und Amidobenzoësäure.

Sulfocarbaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:

$$NH_2.\overset{''}{C_2}O_2 \atop H \Big\} S_2$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$$

Sulfocarbaminsäure.

Oeliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibend.

Wird aus dem sulfocarbaminsauren Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} NH_2.\overset{''}{C_2}O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} S_2$: langen gelben zerfliesslichen Nadeln gewonnen, indem man dieses Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das sulfocarbaminsaure Ammoniumoxyd erhält man durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine weingeistige Lösung von Ammoniakgas.

Zu den Carbonylverbindungen können noch gezählt werden, und verdienen eine besondere Erwähnung: Biuret und Allophansäure.

Biuret.

$C_4H_5N_3O_4 + 2\,aq.$

Biuret.

Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150° bis 170° C., und stellt kleine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle dar, die beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln, und sich dabei in Cyanursäure verwandeln. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffgasstrome zerfällt es in Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure.

Man kann das Biuret betrachten als ein secundäres Amid, abgeleitet vom Typus Ammoniak, tertiäre Form, in welchem 4 Aeq. typischen Wasserstoffs durch 2 Aeq. des zweiatomigen Carbonyls vertreten sind. Demnach müsste seine Formel typisch geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3$$

Die **Allophansäure** wird weiter unten besprochen werden.

Sulfoderivate des Carbonyls.

Sulfoderivate des Carbonyls.

Der **Schwefelkohlenstoff** kann bekanntlich als Kohlensäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Dieser Anschauung zur Folge erscheint er dann als die dem **Kohlensäureanhydrid** entsprechende Verbindung und erhält die typische Formel $\overset{\shortparallel}{C_2}S_2\}S_2$, d. h. er enthält das Radical **Sulfocarbonyl** C_2S_2.

Dem im freien Zustande ebenfalls nicht bekannten Kohlensäurehydrat entspräche dann die ebenfalls nicht isolirte **Sulfocarbonsäure** $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}S_4$ deren Salze unter dem Namen **Sulfocarbonate** mit der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ M_2\end{matrix}\right\}O_4$ vielfach dargestellt sind.

Organische Derivate der Sulfocarbonsäure.

Aber auch organische Derivate der Sulfocarbonsäure, d. h. Sulfocarbonate, in welchen der typische Wasserstoff durch ein- oder mehratomige Alkoholradicale ersetzt ist, kennt man. Wir geben eine Uebersicht derartiger Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ (C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Methyläther (Methylsulfocarbonat)

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ (C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Amyläther (Amylsulfocarbonat)

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Allyläther (Allylsulfocarbonat)

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Aethylenäther (Aethylensulfocarbonat)

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ C_2H_2\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Methylenäther (Methylensulfocarbonat)

$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}S_2 \\ C_6H_6\end{matrix}\right\}S_4$ Sulfocarbonsäure-Propylenäther (Propylensulfocarbonat)

$$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}S_2\\ C_8H_8\end{array}\right\}S_4 \qquad \left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}S_2\\ \overset{''}{C_{10}}H_{10}\end{array}\right\}S_4$$

Butylensulfocarbonat Amylensulfocarbonat

Auch den Aethersäuren entsprechende Verbindungen sind dargestellt:

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{C_2}S_2\end{array}\right\}O_2\\ \left.\overset{'}{C_4}H_5\right\}S_2\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{C_2}S_2\end{array}\right\}O_2\\ \left.\overset{'}{C_{10}}H_{11}\right\}S_2\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{C_2}S_2\end{array}\right\}O_2\\ \left.(\overset{'}{C_{32}}H_{33})_2\right\}S_2\end{array}$$

Aethylsulfocarbonsäure Amylsulfocarbonsäure Cetylsulfocarbonsäure
Aethylsulfocarbonoxysulfuret

Zu den organischen Sulfocarbonylderivaten gehört endlich noch das Allylsulfocarbamid oder Thiosinnamin, dessen rationelle Formel geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{''}{C_2}S_2\\ \overset{'}{C_6}H_5\\ H_3\end{array}\right\}N_2$$

Wegen seiner nahen Beziehungen zum Senföl werden wir diesen Körper erst bei den Cyanverbindungen abhandeln.

Die Aether der Sulfocarbonsäure erhält man meist durch Einwirkung der Bromüre oder Jodüre der Alkoholradicale auf Natriumsulfocarbonat, wobei unter Ausscheidung von Jod- oder Bromnatrium die Alkoholradicale in das Molekül der Sulfocarbonsäure übertragen werden.

Die meisten davon sind ölige, schwere, widerlich riechende Flüssigkeiten, und im Ganzen noch unvollkommen studirt.

Von den vom gemischten Typus $\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}O_2\\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}S_2\end{array}$ sich ableitenden Verbindungen heben wir folgende heraus:

Aethylsulfocarbonsäure.

Syn. Xanthogensäure. Aethersulfokohlensäure. Aethyloxysulfocarbonsäure.

Nach der Radicaltheorie: Nach der Typentheorie:

$$HO.C_4H_5O,2CS_2 \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{C_2}S_2\end{array}\right\}O_2\\ \left.\overset{'}{C_4}H_5\right\}S_2\end{array}$$

Xanthogensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus erst röthend, dann bleichend. Treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich, und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In der That kann sie auch als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Man erhält diese Säure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen. Die Bildung der Xanthogensäure erläutert nachstehendes Schema:

$$\frac{\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}{\overset{\prime\prime}{C_2}S_2\}S_2} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\overset{\prime\prime}{C_2}S_2\}S_2\end{matrix}$$

Eigenschaften und Bildungsweisen der Homologen der Xanthogensäure: der Amyl- und Cetyloxysulfocarbonsäure, sind denen der Xanthogensäure analog

Glycolyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_2O_2$	$C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2\}$

Von diesem Radical sind zahlreiche Derivate dargestellt.

Glycolsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4H_2O_2, O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Glycolsäure.

Farblose, strahlige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystallmasse, oder syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag giebt. Durch die Gegenwart gewisser Beimengungen scheint die Glycolsäure ihre Krystallisirbarkeit einzubüssen. Im syrupartigen Zustande hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure, und lässt sich zunächst nur durch eine Reaction von letzterer unterscheiden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd, und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt. Erhitzt man die Glycolsäure auf 100° C., so destillirt sie zum grossen Theil unverändert über. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich zum Theil in Glycolid.

Glycolsaure Salze.

Die Glycolsäure bildet mit Basen die glycolsauren Salze. Dieselben sind alle krystallisirbar, und leicht löslich. Die Glycolsäure ist zweiatomig, aber einbasisch, d. h. sie enthält zwar 2 Aeq. typischen Wasserstoff, aber von diesen ist nur eines durch Metalle leicht vertretbar (vergl. S. 74 u. 75). Bezeichnen wir das durch Metalle leicht vertretbare H-Aequivalent mit H, das andere aber mit h, so wäre die Formel der Glycolsäure und ihrer Salze:

$$\left.\begin{matrix}h\\C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}h\\C_4\overset{\prime\prime}{H_2}O_2\\M\end{matrix}\right\}O_4$$

worin M ein beliebiges Metall bedeutet.

Der glycolsaure Kalk $\left.\begin{matrix} h \\ C_4\overset{II}{H}_2O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_4$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten heisser Lösungen in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. — Das **Silbersalz** ist ein krystallinischer, in heissem Wasser unter theilweiser Reduction löslicher Niederschlag.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols, dessen intermediäre Säure sie ist:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 4\,O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2\,HO$$

Die Glycolsäure bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Glycins mit salpetriger Säure:

$$\underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2\,N + 2\,HO$$

Eine in theoretischer Beziehung interessante Bildungsweise der Glycolsäure ist die aus Chloressigsäure. Wird nämlich ein chloressigsaures Salz, z. B. chloressigsaures Kali erhitzt, so bildet sich daraus ein Chlormetall und Glycolsäure nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Chloressigsaures Kali}}{C_4H_2ClKO_4} + 2\,HO = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + KCl$$

Wahrscheinlich wird neben Glycolsäure auch noch Glycolid gebildet.

Sie entsteht ausserdem beim Kochen der Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren, beim Kochen des **Glycolids** (Glycolsäureanhydrids) mit Wasser und bei der Behandlung von Glyoxalsäure mit Wasserstoff in *statu nascendi*.

Es geht also das einatomige Radical Acetyl $C_4\overset{I}{H}_3O_2$ durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Glycolyl $C_4\overset{II}{H}_2O_2$ über, ganz so wie das einatomige Alkoholradical Aethyl $\overset{I}{C_4}H_5$ durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Aethylen $\overset{II}{C_4}H_4$ übergeht. Der Alkohol steht demnach zum Aethylenalkohol in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zur Glycolsäure:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Aethylenalkohol}}{\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H}_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Glycolsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4\overset{II}{H}_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}$$

Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise, welche krystallisirbare Glycolsäure liefert, ist folgende. Man vermischt 500 Thle. Alkohol von 90 Proc. mit 440 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und lässt die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Dann dampft man bis zur Syrupconsistenz bei sehr mässiger Wärme ein, löst den syrupartigen Rückstand in Wasser, sättigt mit Kreide, und kocht den ausgeschiedenen glycolsauren Kalk, der ausserdem noch glyoxalsauren Kalk und Glyoxal enthält, mit Kalkmilch, wobei die beiden letzteren in oxalsauren Kalk verwandelt werden. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure der glycolsaure Kalk rein aus. Er wird in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt.

Aethylglycolsäure.

Syn. Aethoxacetsäure.

Empirische Formel: $C_8H_7O_5 . HO$

Typische Formel: $\left.\begin{array}{r} C_4H_5 \\ C_4\overset{''}{H_2}O_2 \\ H \end{array}\right\}O_4$

Aethylglycolsäure.

Bei 200° C. unzersetzt siedende, sauer reagirende Flüssigkeit. Liefert mit Jodphosphor und Wasser erwärmt, Jodäthyl und Glycolsäure, wird aber durch Kali nicht zersetzt. Mit 1 Aeq. Kupferoxyd bildet sie ein krystallisirbares Salz.

Man erhält diese Verbindung bei der Behandlung von Monochloressigsäure mit Natriumäthylat:

$$C_4H_3ClO_4 + C_4H_5NaO_2 = NaCl + C_8H_8O_6$$

Auch **Methyl-**, **Amyl-** und **Phenylglycolsäure** sind in analoger Weise dargestellt.



Glycolsäureanhydrid.

Syn. Glycolid.

Nach der Radicaltheorie: $C_4H_2O_4$

Nach der Typentheorie: $C_4\overset{''}{H_2}O_2\}O_2$

Glycolid.

Rein dargestellt ist das Glycolid ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lösliches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt.

Dass das Glycolid wirklich als das Anhydrid der Glycolsäure zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass es bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure übergeht:

$$\underset{\text{Glycolid}}{C_4H_2O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6}$$

Das Glycolsäureanhydrid erhält man am leichtesten aus der **Tartronsäure** (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Es bildet sich übrigens auch Glycolid beim Erhitzen der Glycolsäure, sowie wenn man trockenes monochloressigsaures Kali auf 120° C. erwärmt.

Diglycolsäure.

$$\left.\begin{array}{r} C_4\overset{''}{H_2}O_2 \\ C_4\overset{''}{H_2}O_2 \\ H_2 \end{array}\right\}O_6$$

So wie das Aethylen dadurch charakterisirt ist, dass es grosse Neigung besitzt, sich in Verbindungen anzuhäufen, und durch seine zweiatomige Natur mehrere Typen zu verkitten, so auch das dem Aethylen entsprechende Glycolyl. Dem Diäthylenalkohol (s. S. 380) entspricht die Diglycolsäure, und so wie im ersteren

3 Moleküle Wasser durch 2 Atome Aethylen zusammengehalten werden, so sind in letzterer 3 Moleküle Wasser zusammengehalten durch 2 Atome Glycolyl.

Diglycolsäure.

Die Diglycolsäure bildet dicke rhombische Prismen, welche deutlich sauer schmecken. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Im krystallisirten Zustande enthält die Säure 2 Aeq. Krystallwasser, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Erhitzen entweicht. Die Säure schmilzt bei 148° C. In höherer Temperatur wird sie zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie wie die ihr isomere Aepfelsäure Essigsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Diglycolsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 2\,H$$

Die Diglycolsäure ist zweibasich und bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, die in Wasser meist schwer löslich sind. Das saure Kalisalz verhält sich dem Weinstein ganz ähnlich.

Bildung.

Man erhält die Diglycolsäure durch Oxydation des Diäthylenalkohols mittelst Platinmohr oder Salpetersäure:

$$\underset{\text{Diäthylenalkohol}}{C_8H_{10}O_6} - 4\,H + 4\,O = \underset{\text{Diglycolsäure}}{C_8H_6O_{10}}$$

Durch Zersetzung des aus dem löslichen Kalksalze dargestellten Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff wird die freie Säure erhalten. Diglycolsäure erhält man übrigens auch beim Kochen der Monochloressigsäure mit Kalkmilch:

$$2\,(\underset{\text{Chloressigsäure}}{C_4H_3ClO_4}) + 2\,CaO = 2\,CaCl + \underset{\text{Diglycolsäure}}{C_8H_6O_{10}}$$

Diglycoläthylensäure.

Bei der Oxydation des Triäthylenalkohols erhält man eine Säure von der empirischen Formel $C_{12}H_{10}O_{12}$. Sie ist syrupartig und liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Man betrachtet sie als intermediäres Product, Diglycoläthylensäure, und drückt ihre Zusammensetzung aus durch die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_4\overset{''}{H}_2O_2)_2\\ C_4\overset{'}{H}_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_8.$$

Benzoglycolsäure.

Empirische typische Formel:	Rationelle typische Formel.
$\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_6\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{'}{H}_5O_2\\ C_4\overset{''}{H}_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_4$

Benzoglycolsäure.

Farblose Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch, und bildet mit Metallen neutrale krystallisirbare Salze. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt die Benzoglycolsäure, wie ihre rationelle Formel erwarten lässt, in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$\underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_{18}H_8O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6}$$

Bildung. Man erhält die Benzoglycolsäure bei der Behandlung der Hippursäure mit salpetriger Säure:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_{18}H_9NO_6} + NO_3, HO = \underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_{18}H_8O_8} + 2\,HO + 2\,N$$

Auch durch Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung der Hippursäure kann sie dargestellt werden (vergl. weiter unten).

Schwefelderivate des Glycolyls.

Hierher gehört die

Oxythioglycolsäure.

Syn. Monosulfoglycolsäure.

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} S_2 \quad \left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O_2$$

Oxythioglycolsäure. Gelbliche, unkrystallisirbare Masse, an der Luft zerfliessend, und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Auflösungen reagiren sauer und können ohne Zersetzung gekocht werden. In höherer Temperatur wird die Säure zersetzt.

Die Säure ist einbasisch und liefert mit 1 Aeq. Metall zum Theil krystallisirbare Salze.

Auch das oxythioglycolsaure Aethyl $\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} S_2 \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ ist dargestellt.

Man erhält die Oxythioglycolsäure durch Erhitzen von monochloressigsaurem Kali mit Kaliumsulfhydrat.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht die Oxythioglycolsäure in Sulfoglycolsäure (Sulfoessigsäure) über. (Vergl. weiter unten.)

Ammoniakderivate des Glycolyls.

Dieselben sind ziemlich zahlreich und einige davon von praktischem Interesse. Ihr Charakter ist zum Theil der ausgesprochener Aminsäuren, zum Theil aber der von Amiden oder Amidosäuren. Von den gewöhnlichen Amiden unterscheiden sie sich dadurch, dass sie sich nicht vom Typus Ammoniak, sondern vom gemischten Typus Ammoniak-Wasser ableiten.

Glycolamidosäure.

Syn. Glycin. Amidoessigsäure. Glycocoll. Leimzucker.

Empirische Formel: $C_4H_5NO_4$

Typische rationelle Formel:
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycin.

Grosse, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems von deutlich süssem Geschmack (daher der Name Leimzucker). Sie sind luftbeständig, schmelzen bei 178° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es unter Austritt von Wasser und Stickstoffgas in Glycolsäure über:

$$\underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2HO + 2N$$

Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Kohlensäure. Mit Kalihydrat liefert es Ammoniak, und der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali.

Das Glycin verbindet sich mit Metallen, aber auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, es verbindet sich endlich sogar mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Sein Vermögen, sich ebensowohl mit Säuren als mit Metallen zu Salzen zu vereinigen, erläutert die von uns gewählte Formel des Glycins. Diese Formel drückt aus, dass, indem Glycolsäure und Ammoniak unter Austritt von 2 Aeq. Wasser in Glycin übergehen, die beiden zur Wasserbildung erforderlichen Aequivalente H von der Glycolsäure und von Ammoniak geliefert werden, und zwar von der Glycolsäure jenes H-Aequivalent, welches wir S. 406 mit h bezeichnet und als durch Metalle nicht vertretbar hervorgehoben haben. Der von dem Typus Wasser noch restirende Wasserstoff durch Metalle vertreten, giebt die eine Reihe von Glycinverbindungen, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, folgende ist:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$$

Andererseits ist der Rest des Ammoniaks, welcher im Molekül des Glycins enthalten ist, noch positiv genug, um, wenngleich in etwas abgeschwächtem Grade, als Ammoniak zu fungiren, d. h. sich mit Säuren zu vereinigen.

Die Verbindungen des Glycins mit Metallen sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in blauen Nadeln, das Silber- und Quecksilbersalz in farblosen Krystallen.

Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie enthalten meist 1 Aeq. Säurehydrat und sind leicht löslich und krystallisirbar. Das salzsaure Glycin liefert mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Aeq. Glycin meist 1 Aeq. des Salzes enthalten. Auch sie krystallisiren leicht.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungsvorgängen thierischer Materien als Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien, des Badeschwamms mit concentrirter Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure und Glykocholsäure durch verdünnte Säuren. Glycin erhält man aber auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{C_4H_3ClO_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4} + NH_4Cl$$

Der Vorgang bei dieser Bildung des Glycins besteht demnach einfach darin, dass aus der Chloressigsäure das Chlor als Chlorammonium austritt und der übrig bleibende Rest der 2 Aeq. Ammoniak, NH_2 (Amid), an die Stelle des Chlors eintritt. Dieser Bildung des Glycins entspricht die rationelle genetische Formel des Glycins

$$\left.\begin{matrix} C_4\widehat{H_2.(H_2N)}\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

und seine Bezeichnung als Amidoessigsäure.

Auch durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak erhält man Glycin.

Darstellung.

Am einfachsten erhält man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat und zerlegt das salzsaure Glycin durch Ammoniak unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das Glycin herausfällt.

Methylglycin.

Syn. Methylglycolamidosäure. Methylglycocoll. Sarkosin.

Empirische Formel: $C_6H_7NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2'H_3 \end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Sarkosin.

Durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether sind. Das Sarkosin ist flüchtig, und beginnt schon bei 100° C. zu sublimiren Es schmeckt süsslich scharf und seine wässrige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Mit Säuren bildet es sauer reagirende, sehr leicht lösliche Salze, mit Platinchlorid ein in honiggelben grossen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz: $C_6H_7NO_4, HCl, PtCl_2 + 2$ aq.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk entwickelt das Sar-

kosin **Methylamin**, während das Glycin bei dieser Behandlung Ammoniak liefert.

Bildung.

Bildung. Das Sarkosin ist ein Zersetzungsproduct des im Thierkörper vorkommenden Kreatins. Wird dieses (vergl. weiter unten) mit Barytwasser gekocht, so zerfällt es unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Sarkosin und Harnstoff nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_8H_9N_3O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Sarkosin}}{C_6H_7NO_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

Man erhält ferner Sarkosin durch Kochen von **Monochloressigsäure** mit **Methylamin**:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{C_4H_3ClO_4} + \underset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N} = \underset{\text{Sarkosin}}{C_6H_7NO_4} + HCl$$

Diese Bildungsweise ist der des Glycins aus Chloressigsäure und Ammoniak analog und rechtfertigt die oben gegebene Formel.

Aus Kreatin stellt man das Sarkosin dar, indem man dasselbe mit Barytwasser kocht, wobei unter Zersetzung des gebildeten Harnstoffs Ammoniak entweicht und sich kohlensaurer Baryt niederschlägt, während Sarkosin und überschüssiger Baryt gelöst bleiben. Man entfernt den letzteren durch Kohlensäure und dampft das nun nur Sarkosin enthaltende Filtrat zur Krystallisation ein.

Aethylglycin.

Syn. Aethylglycolamidosäure. Aethylglycocoll.

Empirische Formel: $C_8H_9NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H}_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylglycin.

Kleine, farblose, süsslich und etwas scharf schmeckende, blättrige Krystalle, erst über 160° C. unter Bräunung schmelzend, an der Luft zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verbindet sich mit **Säuren** zu Salzen. Die **salzsaure** Verbindung giebt mit **Platinchlorid** ein in grossen orangerothen Prismen krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches **Doppelsalz**. Auch mit **Metallen** verbindet sich das Aethylglycin; es löst Quecksilberoxyd und Kupferoxyd auf, und die concentrirte Lösung der Kupferverbindung liefert bei der freiwilligen Verdunstung sehr grosse tiefblaue Krystalle.

Das Aethylglycin wurde durch Kochen von Monochloressigsäure mit Aethylamin dargestellt:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{C_4H_3ClO_4} + \underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N} = HCl + \underset{\text{Aethylglycin}}{C_8H_9NO_4}$$

Auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycin scheint sich Aethylglycin zu bilden.

Hippursäure.

Syn. Benzoglycolamidosäure.

Empirische Formel: $C_{18}H_9NO_6$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Hippursäure.

Grosse, wohlausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie zuerst in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, dann in Benzonitril (Phenylcyanür), Blausäure und harzartige Producte.

Wird die Hippursäure mit Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Mineralsäuren oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in **Benzoësäure** und **Glycin**:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_{18}H_9NO_6} + 2\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4}$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn, wobei übrigens das Glycin sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird.

Durch salpetrige Säure wird die Hippursäure in **Benzoglycolsäure** verwandelt:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_{18}H_9NO_6} + NO_3,HO = \underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_{18}H_8O_8} + 2\,HO + 2\,N$$

Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser, indem dabei das Glycolyl zerstört wird:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_{18}H_9NO_6} + 6\,O = \underset{\text{Benzamid}}{C_{14}H_7NO_2} + 2\,C_2O_4 + 2\,HO$$

Hippursaure Salze.

Die Hippursäure ist eine wohlcharakterisirte **einbasische** Säure, die mit Basen die **hippursauren Salze** bildet, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen,

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$$

ist. Die Salze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen wird durch stärkere Säuren die Hippursäure ausgeschieden.

Hippursaurer Kalk: $C_{18}H_8CaNO_6 + 3$ aq. Krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — **Hippursaures Silber:** $C_{18}H_8AgNO_6$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln. Auch ein **Hippursäure-Aethyläther:**

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix} C_4 \overset{||}{H}_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$$

ist dargestellt. Er stellt farblose feine Nadeln dar, die in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht er in **Hippuramid:** $C_{18}H_{10}N_2O_4$, über.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Hippursäure ist eine physiologisch sehr interessante Verbindung; sie ist nämlich eines der Producte des thierischen Stoffwechsels, und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harns der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde, der Rinder, der Ziege, des Schafes, des Elephanten u. s. w. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost kommt ihre Menge der im Harn von Pflanzenfressern gleich. Auch im Blute der Pflanzenfresser sowie in den Excrementen von Schildkröten und Schmetterlingen wurde sie nachgewiesen.

Bildung.

Die Hippursäure können wir in unserm Organismus willkürlich erzeugen, wenn wir Benzoësäure geniessen. Diese Säure nimmt im Organismus die Elemente des Glycins auf und erscheint im Harn als Hippursäure wieder. Auch andere Stoffe, wie Bittermandelöl, Zimmtsäure, Chinasäure, verwandeln sich im Organismus in Hippursäure, indem sie primär offenbar zuerst in Benzoësäure übergehen.

Synthese der Hippursäure.

Aber auch auf synthetischem Wege und ausserhalb des Organismus lässt sich Hippursäure gewinnen, und zwar wenn man **Benzoësäure** und **Glycin** in zugeschmolzenen Röhren auf 160° bis 180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von **Benzoylchlorür** mit **Glycinzink:**

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_{14}H_5O_2Cl} + \underset{\text{Glycinzink}}{C_4H_4ZnNO_4} = ZnCl + \underset{\text{Hippursäure}}{C_{18}H_9NO_6}$$

Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, **frischen** Kuhharn mit Kalkmilch vermischt einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringes Volumen einzudampfen, und aus der eingedampften, hippursauren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Nimmt man **faulen** Pferdeharn, so erhält man nur Benzoësäure.

Substitutionsproducte.

Von Substitutionsproducten sind eine **Nitrohippursäure:** $C_{18}\overset{\frown}{H_8 \cdot (NO_4)}NO_6$, und **Mono-** und **Dichlorhippursäure:** $C_{18}\overset{\frown}{H_8Cl}NO_6$ und $C_{18}\overset{\frown}{H_7Cl_2}NO_6$, dargestellt. Die **Nitrohippursäure** erhält man durch Behandlung der Hippursäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure in in Weingeist und Aether leicht löslichen Krystallen. Sie bildet sich auch in unserm Organismus nach dem Genusse von Nitrobenzoësäure.

Tolur- und Cuminursäure.

Auch die der Benzoësäure homologen Säuren: die **Toluyl-** und **Cuminsäure** (Cymoylsäure), gehen im Organismus oder bei der Behand-

lung ihrer Chlorüre mit Glycinzink in der Hippursäure homologe Säuren: Tolursäure, $C_{20}H_{11}NO_6$, und Cuminursäure, $C_{24}H_{14}NO_6$, über, deren Verhalten dem der Hippursäure vollständig analog ist. Bei der Behandlung mit Säuren spalten sie sich in Toluyl- oder Cuminsäure und Glycin.

Ihre Constitution entspricht jener der Hippursäure.

Glycolamid.

Syn. Glycolaminsäure.

Empirische Formel: $C_4H_5NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das Glycolamid ist dem Glycin isomer, allein es ist nicht identisch damit. Während nämlich das Glycin sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen kann, geht das Glycolamid mit Basen keine Verbindungen ein, sondern nur mit Säuren. Dieses Verhalten erläutert die obige typische Formel, welche ausdrücken soll, dass in dem Glycin der durch Metalle **nicht** vertretbare typische Wasserstoff der Glycolsäure, in dem Glycolamid dagegen der durch Metalle vertretbare Wasserstoff der Glycolsäure ausgetreten ist, wie dies nachstehendes Schema noch deutlicher macht, worin h den durch Metalle **nicht** vertretbaren (negativen), H den durch Metalle vertretbaren (positiven) typischen Wasserstoff der Glycolsäure bedeutet:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} h \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \;\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Glycolsäure — Glycin — Glycolamid

Glycolamid. Farblose, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig lösliche Krystalle von etwas süssem Geschmack. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Beim Erwärmen mit Kali geht es unter Ammoniakentwickelung in glycolsaures Kali über. Das Glycolamid geht mit Metallen **keine** salzartige Verbindungen ein, verbindet sich aber mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

Das Glycolamid bildet sich durch directe Vereinigung von Glycolsäureanhydrid mit Ammoniak, beim Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks, und endlich bei der Zersetzung des Glycolsäureäthyläthers mittelst Ammoniak.

Aethylglycolamid. Auch ein dem Aethylglycin isomeres **Aethylglycolamid**

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ist durch Behandlung von Glycolsäure-Aether mit Aethylamin dargestellt. Es ist eine syrupartige Substanz, die beim Kochen mit starken Basen in Glycolsäure und Aethylamin übergeht. Es verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Metallen.

Diglycolamidosäure.

Empirische Formel:	Typische Formel:
$C_8H_7NO_8$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{''}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H}_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4$

Diglycolamidosäure. Diese der Diglycolsäure entsprechende Amidosäure bildet grosse, wasserhelle Krystalle, ist luftbeständig und von stark und rein saurem Geschmack. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. In kaltem Wasser löst sich die Diglycolamidosäure schwerer als Glycin, ist aber in kochendem Wasser leicht löslich.

Die Diglycolamidosäure ist zweibasisch und bildet mit 2 Aeq. Metall neutrale, krystallisirbare, zum Theil schwierig lösliche Salze. Das Zinksalz: $C_8H_5Zn_2NO_8$, ist ein körnig krystallinisches, selbst in kochendem Wasser schwer lösliches Pulver.

Bildung. Die Diglycolamidosäure entsteht neben Glycin und Triglycolamidosäure beim Kochen von Chloressigsäure mit wässrigem Ammoniak. 2 Aeq. Chloressigsäure und 1 Aeq. Ammoniak treten bei der Bildung dieser Säure in Wechselwirkung:

$$2\,(C_4H_3ClO_4) + NH_3 = 2\,HCl + C_8H_7NO_8$$

Triglycolamidosäure.

Empirische Formel:	Typische Formel:
$C_{12}H_9NO_{12}$	$\left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H}_2O_2 \\ C_4\overset{''}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H}_2O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6$

Triglycolamidosäure. Luftbeständige, farb- und geruchlose, prismatische Krystalle von schwach saurem Geschmack, in höherer Temperatur zersetzt. Schwer löslich in Wasser, namentlich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen reagiren sauer.

Die Triglycolamidosäure ist eine wohlcharakterisirte dreibasische Säure, welche mit 3 Aeq. Metall neutrale Salze bildet. Auch saure Salze der Triglycolamidosäure sind dargestellt. Das Silbersalz: $C_{12}H_6Ag_3NO_{12}$, ist in Wasser unlöslich.

Bildung. Die Triglycolamidosäure bildet sich neben Glycin und Diglycolamidosäure beim Kochen von Chloressigsäure mit wässrigem Ammoniak. Die Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$3\,C_4H_3ClO_4 + NH_3 = 3\,HCl + C_{12}H_9NO_{12}$$

Diglycolimid.

Empirische Formel:	Typische Formel:
$C_8H_5NO_6$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Diglycolimid.

Farblose, seideglänzende, dünne prismatische Krystalle, in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich; am leichtesten in kochendem Alkohol und kochendem Wasser.

Verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Silber zu der Verbindung $C_8H_4AgNO_6$.

Durch andere starke Basen, wie z. B. Baryt wird das Diglycolimid zersetzt, wobei sich entweder Ammoniak entwickelt und ein diglycolsaures Salz im Rückstande bleibt, oder bei vorsichtigem Zusatz der Basis ohne Ammoniakentwickelung eine der Diglycolamidosäure isomere, aber noch unvollkommen studirte Säure bildet, die man Diglycolaminsäure genannt hat.

Bildung.

Man erhält das Diglycolimid als Hauptproduct bei der trocknen Destillation des sauren diglycolsauren Ammoniaks:

$$\underset{\text{Saures diglycolsaures Ammoniak}}{C_8H_9NO_{10}} - 4\,HO = \underset{\text{Diglycolimid}}{C_8H_5NO_6}$$

Zu den Glycolylverbindungen muss endlich noch gezählt werden die

Glycolschweflige Säure.

Syn. Sulfoessigsäure. Essigschwefelsäure.

Empirische Formel:	Typische Formel:		
$C_4H_4S_2O_{10}$	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2\\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Die Sulfoessigsäure ist der Isäthionsäure nach Bildungsweise und Verhalten, endlich nach ihrer Zusammensetzung vollkommen analog. Sie ist, wenn man will, Isäthionsäure, in welcher das Radical Aethylen in das entsprechende Radical Glycolyl übergegangen ist. Oder so wie die Isäthionsäure kein Aethyl, sondern Aethylen enthält, so die Sulfoessigsäure kein Acetyl, sondern das um 1 Aeq. H ärmere zweiatomige Radical Glycolyl. Zu entscheiden bleibt noch, ob in beiden Säuren das Radical der Schwefelsäure, S_2O_4, oder jenes der schwefligen Säure, S_2O_2, anzunehmen ist.

Sulfoessigsäure.

Bei 62° C. schmelzende, bei 160° C. sich zersetzende, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten. Die Lösungen der Säure reagiren stark sauer.

Die Sulfoessigsäure ist zweibasisch und bildet mit Basen (2 Aeq.) neutrale krystallisirbare, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure geht die glycolschweflige Säure in Disulfometholsäure (vergl. S. 359) über.

Die glycolschweflige Säure entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, und erhält so das Barytsalz der Säure, welches man zur Krystallisation bringt, und dann durch Schwefelsäure zersetzt. Bildung.

Lactyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_6H_4O_2$ Nach der Typentheorie: $C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\}$

Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

Lactylsäure.

Syn. Milchsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_6H_4O_2.O_2, 2HO$ Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Im concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen schwach gelbliche syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist, und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nichtflüchtig, und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren aus ihren Salzen aus. Bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert bei 130°C. ein Aequivalent, dann stärker bis zu 160° C. erhitzt das zweite Aequivalent Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid. Milchsäure

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Oxalsäure über, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trocknen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aldehyd. Auch bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird neben Kohlensäure viel Aldehyd gebildet. Durch gewisse Fermente, namentlich faulende thierische Stoffe, wird die Milchsäure unter der Gährung günstigen Bedingungen in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt (vergl. S. 241).

Erhitzt man Milchsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, so wird sie direct in Propionsäure umgewandelt:

$$\underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure}} + 2HJ = 2HO + \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure}} + 2J$$

Auch auf indirectem Wege lässt sich die Milchsäure in Propionsäure verwandeln. (Vergl. weiter unten Seite 426.)

Vorkommen u. Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, und entsteht aus diesem durch Verlust von 2 Aeq. H und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff:

$$\underset{\text{Propylenalkohol}}{C_6H_8O_4} + 4\,O = 2\,HO + \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Sauerwerden der Milch.

Die Milchsäure ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseïns, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch, und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Membranen, und auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur etwas Milchsäure gebildet. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken, verschiedenen Pflanzenextracten, und im Magensafte und dem Darminhalte u. a. m.

Künstlich kann sie erzeugt werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Lactylamidosäure (Alanin):

$$\underset{\text{Alanin}}{C_6H_7NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + 2\,N + 2\,HO$$

Bei der Behandlung von Chlorpropionsäure mit überschüssigen Alkalien:

$$\underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_6H_5ClO_4} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Bei der Behandlung von Pyrotraubensäure mit Wasserstoff in *statu nascendi*, und endlich auf synthetischem Wege durch wechselseitige Einwirkung von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Wasser:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + HCl + 4\,HO = \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + NH_4Cl$$

Darstellung.

Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, Zinkoxyd und Wasser bei 40° bis 50° C. gähren lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei nach 8 bis 10 Tagen zu Krystallen von milchsaurem Zinkoxyd, die durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt werden. Die rohe Milchsäure enthält aber meist noch Mannit (als Nebenproduct der Gährung entstanden), den man entfernt, indem man die noch wasserhaltige Säure mit Aether schüttelt, der die Milchsäure aufnimmt, nicht aber den Mannit. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewinnt man die Milchsäure rein.

Milchsaure Salze.

Milchsaure Salze.

Die Milchsäure ist eine zweiatomige aber einbasische Säure, so wie die Glycolsäure und überhaupt alle Säuren der Reihe mit Ausnahme

der Kohlensäure. Sie enthält mithin nur 1 Aeq. durch Metalle leicht und auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs. Das zweite typische H-Aequivalent ist dagegen leicht durch Säureradicale, oder auch durch Alkoholradicale vertretbar. Es verhält sich wie der typische Wasserstoff der einatomigen Alkohole. Zur Versinnlichung dieses Verhaltens wählen wir für die Milchsäure und die milchsauren Salze denselben Formelausdruck, wie bei der homologen Glycolsäure:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ M \end{matrix}\right\}O_4$$

Milchsäure Milchsaure Salze

Diese Formeln versinnlichen wohl das Verhalten der Milchsäure, allein sie erklären es nicht. Erklärt wird es, wenn man das Radical Lactyl weiter auflöst. Aus den Bildungsweisen der Milchsäure ebensowohl als wie aus ihren Umsetzungen lässt sich schliessen, dass das Lactyl als $\widehat{C_4H_4 . C_2}O_2$ betrachtet werden kann: als Aethylen-Carbonyl, ebenso wie man das einatomige Propionyl als Aethyl-Carbonyl: $\widehat{C_4H_5 . C_2}O_2$, auffasst. Nimmt man dies an, so enthält das Lactyl einen Componenten, der sich als Alkoholradical verhält, und einen anderen elektronegativen, das Carbonyl. Verankert nun das als Ganzes zweiatomig fungirende Radical Lactyl zwei Wassertypen, so ersetzt es in beiden Typen je 1 Aeq. H, und spielt zugleich zur einen Hälfte die Rolle eines einatomigen Alkoholradicals, zur anderen Hälfte die eines einatomigen Säureradicals; demnach erscheint der dem Alkoholradical zugehörige typische Wasserstoff, so wie in den Alkoholen, d. h. leichter durch Säure- und Alkoholradicale wie durch Metalle vertretbar, der dem negativen zur Hälfte seines Wirkungswerthes neutralisirten Carbonyl zugehörige Wasserstoff aber als der typische H einer unvollkommenen Kohlensäure, d. h. durch Metalle leicht ersetzbar, als positiver Wasserstoff. Sowie man die Propionsäure als Aethylkohlensäure bezeichnet, so kann man nach dieser Auffassung die Milchsäure als Aethylenkohlensäure bezeichnen, und sie durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\shortparallel\begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \end{cases} \qquad \text{oder auch wohl} \qquad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Diese Betrachtungen können natürlich auf alle übrigen Lactylverbindungen, auf die Glycolsäure und die anderen Säuren der Reihe ausgedehnt werden. Die Glycolsäure erscheint dann als Methylenkohlensäure.

Die nach obiger Formel zusammengesetzten milchsauren Salze werden normale genannt. Sie sind vollkommen neutral, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die meisten sind krystallisirbar. Sie vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C., ohne sich zu zersetzen.

Wir erwähnen hier nachstehende milchsaure Salze besonders:

Milchsaurer Kalk. Milchsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\}O_4 + 5\,aq$. Weisses, undurchsichtiges, aus mikroskopisch-feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, und werden zur Erkennung der Milchsäure benutzt.

Man erhält den milchsauren Kalk durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kalk.

Milchsaures Zinkoxyd.

Milchsaures Zinkoxyd $\left.\begin{matrix} & h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & Zn \end{matrix}\right\} O_4 + 3$ aq. Glänzende Krusten oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. Löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind ebenfalls sehr charakteristisch.

Das milchsaure Zinkoxyd wird durch Kochen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure erhalten.

Milchsaures Eisenoxydul ist officinell und in der Medicin als Heilmittel angewandt.

Milchsaures Eisenoxydul $\left.\begin{matrix} & h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & Fe \end{matrix}\right\} O_4$ ist ein grünlich weisses, krystallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lösliches Pulver von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Wird durch Fällung von milchsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt.

Milchsaures Kupferoxyd.

Milchsaures Kupferoxyd $\left.\begin{matrix} & h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & Cu \end{matrix}\right\} O_4 + 2$ aq. Grosse, blaue oder grüne, tafelförmige prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

Anomale milchsaure Salze.

Ausser den normalen Salzen der Milchsäure kennt man auch solche mit 2 Aeq. Metall. Doch sind wenige derartige Salze darstellbar, und es sind vorzugsweise nur elektronegative Metalle, die den negativen Wasserstoff in der Milchsäure ebenso leicht ersetzen, wie die positiven Metalle den positiven. Ein Beispiel eines derartigen anomalen Salzes ist

Milchsaures Zinnoxydul.

Milchsaures Zinnoxydul $\left.\begin{matrix} & Sn \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & Sn \end{matrix}\right\} O_4$. Weisse, wasserfreie, in Wasser unlösliche Krystallkörner.

Fällt beim Vermischen der Lösungen von milchsaurem Kalk und Zinnchlorür nieder.

Uebersaure milchsaure Salze.

Endlich sind noch sogenannte übersaure Salze der Milchsäure dargestellt. Dieselben können betrachtet werden als molekulare Aneinanderlagerungen von normalen Salzen mit Säurehydrat, und erhalten dann die allgemeine Formel:

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} & h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & M \end{matrix}\right\} O_4 \\ \left.\begin{matrix} & h \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 & \\ & H \end{matrix}\right\} O_4 \end{matrix}\right.$$

Man kennt von diesen Salzen das Baryt- und Kalksalz. Durch Vertretung des positiven H des Säurehydrats durch Metalle in diesen Salzen entstehen Doppelsalze; so sind ein Kalk-Kalisalz, ein Kalk-Natron- und ein Zink-Natronsalz dargestellt.

Aether der Milchsäure.

Milchsäureäther.

Auch bei diesen Derivaten der Milchsäure tritt das Doppelgesicht dieser Säure deutlich hervor, und dieselben gereichen der oben entwickelten Theorie zur besonderen Stütze. Es sind theils neutrale Aether, den normalen milchsauren Salzen und den Salzen mit 2 Aeq. Metall correspondirend, theils Aethersäuren. Dargestellt sind folgende:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_4'H_5 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\}O_4$$

Milchsäure-Monäthyläther — Aethylmilchsäure — Methylmilchsäure — Milchsäurediäthyläther

Milchsäure-Monäthyläther.

Milchsäure-Monäthyläther ist eine neutrale, bei 156° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasser rasch in Alkohol und Milchsäure zerfällt. Giebt ähnlich wie Alkohol mit Chlorcalcium eine krystallisirende Verbindung; Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung und giebt die Verbindung $\left.\begin{matrix} K \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\}O_4$, welche dem äthylmilchsauren Kali isomer, aber damit nicht identisch ist.

Man erhält den Milchsäure-Monoäthyläther durch Destillation von milchsaurem Kali-Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali, leichter noch, indem man Milchsäure mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 170° C. erhitzt.

Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure. Diese Verbindung ist, wie obige Formel zeigt, dem Milchsäure-Monäthyläther isomer, aber ihre Constitution ist eine andere. Während in letzterem der dem Carbonyl entsprechende positive Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, und dadurch eine neutrale, den neutralen Salzen entsprechende Aetherart entsteht, ist in der Aethylmilchsäure der dem Aethylen zugehörige, d. h. der negative Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, der den Säurecharakter der Milchsäure bedingende Wasserstoff aber unvertreten.

Demgemäss ist die Aethylmilchsäure ein stark sauer reagirender Syrup, der mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird die Aethylmilchsäure in Milchsäure und Jodäthyl umgesetzt. Aethylmilchsaures Silber dagegen und Aethyljodür geben Milchsäurediäthyläther und Jodsilber.

Die Aethylmilchsäure erhält man beim Kochen von Milchsäurediäthyläther mit Kalilauge, und sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Milchsäurediäthyläther.

Milchsäurediäthyläther. Angenehm riechende, bei 156,5° C. siedende neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und

Aether. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er in Alkohol und Aethylmilchsäure, beim Kochen mit Ammoniak in Alkohol und Aethyllactamid.

Man erhält den Milchsäurediäthyläther auf mehrfache Weise. Am Verständlichsten ist seine Bildung bei der Behandlung von äthylmilchsaurem Silber mit Jodäthyl:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_4}H_5 \\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O_2 \\ \overset{\prime}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\}O_4$$

oder bei der Behandlung der dem äthylmilchsauren Kali isomeren aus Milchsäure-Monäthyläther dargestellten Verbindung mit Aethyljodür.

Die Methylmilchsäure verhält sich der Aethylmilchsäure analog.

Gemischte Lactylsäuren.

Gemischte Lactylsäuren.

Aus obigen theoretischen Betrachtungen ergiebt sich ohne Weiteres, dass der durch Metalle nicht leicht vertretbare typische Wasserstoff der Milchsäure als dem Alkoholtyp angehörig durch Säureradicale leicht vertretbar sein müsse. Dies ist in der That der Fall, wie folgende Derivate der Milchsäure lehren.

Benzolactylsäure.

Syn. Benzomilchsäure.

Empirische Formel:	Typische Formel:
$C_{20}H_{10}O_8$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2 \\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4$

Benzomilchsäure.

Diese der Benzoglycolsäure entsprechende Säure stellt farblose, glänzende Krystalle dar, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie ist leicht schmelzbar, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen.

Die Säure ist, wie aus obiger Formel ersichtlich, einbasisch und bildet mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare Salze, die mit denen der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit zeigen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt die Benzomilchsäure in Benzoësäure und Milchsäure:

$$\underset{\text{Benzomilchsäure}}{C_{20}H_{10}O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Die Benzomilchsäure bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von Benzoësäure und Milchsäure unter Austritt von 2 Aeq. Wasser.

Weitere gemischte Milchsäuren sind:

$$\underset{\text{Acetomilchsäure}}{\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_3O_2 \\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\text{Butyromilchsäure}}{\left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_7O_2 \\ C_6\overset{\prime\prime}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4}$$

Milchsäureanhydrid.

Syn. Lactid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_4O_4$	$C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\}O_2$

Milchsäure-anhydrid (Lactid).

Weisse, monoklinoëdrische Krystalle, oft von bedeutender Grösse, beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 107° C., kochen bei 250° C. und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser auf, und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd: $C_6H_4O_4 = C_4H_4O_2 + C_2O_2$. Durch Ammoniak wird es in Lactamid übergeführt, durch Aethylamin in Lactäthylamid.

Man erhält das Lactid oder Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf 250° C., wobei das Anhydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht, und hier krystallinisch erstarrt.

Polylactylverbindungen.

Polylactyl-verbindungen.

Das Lactyl besitzt, so wie das Glycolyl und andere mehratomige Radicale die Eigenschaft, mehrfach in ein Molekül einzutreten, und dadurch Verbindungen zu bilden, welche auf condensirtere Typen zu beziehen sind. Doch kennt man diese Polylactylverbindungen noch ziemlich unvollkommen.

Wir begnügen uns daher, diese Verbindungen aufzuzählen:

$$\left.\begin{array}{r}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ H_2\end{array}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{array}{r}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_4H_5\end{array}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{array}{r}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ (C_4H_5)_2\end{array}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{array}{r}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ C_8\overset{\shortparallel}{H}_4O_4\\ (C_4H_5)_2\end{array}\right\}O_6$$

Dilactylsäure — Dilactylmonäthyläther — Trilactyldiäthyläther — Succinolactyldiäthyläther

Letzterer Aether ist eine gemischte, zwei verschiedene zweiatomige Radicale enthaltende Aetherart.

Dilactylsäure.

Die Dilactylsäure: $C_{12}H_{10}O_{10}$, ist eine blassgelbe, amorphe, leicht schmelzbare Masse, die beim Kochen mit Wasser langsam, beim Erwärmen mit Alkalien rasch in Milchsäure übergeht, und bei der trocknen Destillation in Milchsäureanhydrid und Wasser zerfällt.

Man erhält sie beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° bis 200° C. Diese Verbindung wurde früher für das Milchsäureanhydrid gehalten.

Lactylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_4O_2, Cl_2$	$\left.\begin{array}{r}C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\ Cl_2\end{array}\right\}$

Lactylchlorür.

Sehr wenig beständige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine

theilweise Zersetzung erleidet, und mit Wasser sofort in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerlegt wird:

$$\underset{\text{Lactylchlorür}}{C_6H_4O_2Cl_2} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_6H_5ClO_4}$$

Durch Wasserstoff in *statu nascendi* geht das Lactylchlorür in Propionsäure über und zwar durch Rückwärtssubstitution der primär gebildeten Chlorpropionsäure.

Mit Alkohol behandelt, setzt sich das Lactylchlorür in Chlorpropionsäureäther $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ um, der übrigens auch als Chlormilchsäureäther aufgefasst werden kann $\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Dieses Verhalten des Lactylchlorürs lässt es auch als Chlorpropionylchlorür $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ auffassen.

Für seine Auffassung als Lactylverbindung spricht dagegen seine Darstellungsweise, sein Verhalten zu Kalihydrat, welches es in Milchsäure umsetzt, sowie die Thatsache, dass der Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat Milchsäurediäthyläther, mit milchsaurem Kali Dilactylmonäthyläther, mit buttersaurem Kali Butyromilchsäureäther liefert, sohin durchweg Lactylverbindungen.

Man erhält das Lactylchlorür bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid.

Schwefelderivate des Lactyls.

Oxythiolactylsäure.

Syn. Monosulfomilchsäure.

$$\begin{matrix}h\\C_6H_4O_2\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S_2\\O_2\end{matrix}\right.$$

Oxythiolactylsäure.

Farblose, breite Prismen, unter 100°C. unzersetzt schmelzend, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Säure ist einbasisch und giebt mit 1 Aeq. Metall zum Theil krystallisirbare leicht lösliche Salze. Salpetersäure verwandelt die Säure in lactylschweflige Säure.

Man erhält die Oxythiolactylsäure durch Einwirkung von chlormilchsaurem Kali auf Kaliumsulfhydrat:

$$\underset{\text{Chlormilchsaures Kali}}{C_6H_4KO_4Cl} + KS, HS = KCl + \underset{\text{Oxythiolactylsaures Kali}}{C_6H_5KO_4S_2}$$

Ammoniakderivate des Lactyls.

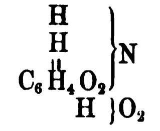
Dieselben gereichen der Theorie ebenfalls zur Stütze, wie sich sofort ergeben wird.

Lactylamidosäure.

Syn. Alanin. Amidopropionsäure.

Empirische Formel: $C_6 H_7 N O_4$

Typische rationelle Formel:



Perlmutterglänzende, rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süss, und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen sublimirt das Alanin zum Theil unzersetzt, ein anderer Theil zerfällt dabei in Kohlensäure und Aethylamin. **Alanin.**

Durch salpetrige Säure wird das Alanin in Milchsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Alanin}}{C_6H_7NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Milchsäure}}{C_6H_6O_6} + 2\,HO + 2\,N$$

Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert es Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak.

So wie das Glycin verbindet sich auch das Alanin mit Basen, mit Säuren und mit Salzen. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirendes Doppelsalz: $C_6 H_7 N O_4, H Cl, Pt Cl_2$.

Das Alanin müsste sich nach Analogie des Glycins aus Monochlor- oder Monopropionsäure und Ammoniak erhalten lassen, ist aber direct auf diesem Wege nicht dargestellt. Wohl aber auf einem Umwege aus Milchsäure, indem man diese in Lactylchlorür verwandelt, welches (vergl. S. 426) durch Alkohol in Chlormilchsäureäther (Chlorpropionsäureäther) verwandelt wird. Durch Erhitzen mit Ammoniak geht dieser in Alanin, Salmiak und Alkohol über: **Bildung.**

$$\underset{\text{Chlorpropionsäureäther}}{C_6H_4Cl(C_4H_5)O_4} + 2\,NH_3 + 2\,HO = \underset{\text{Alanin}}{C_6H_7NO_4} + NH_4Cl + \underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2}$$

Zuerst wurde das Alanin auf synthetischem Wege erhalten durch Kochen und Eindampfen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure. Die Bildung wird durch nachstehende Formelgleichung anschaulich gemacht: **Darstellung auf synthetischem Wege.**

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + 2\,HO = \underset{\text{Alanin}}{C_6H_7NO_4}$$

Aus der eingedampften Lösung krystallisirt Salmiak und salzsaures Alanin, welch letzteres in Alkohol sich löst. Man verwandelt es durch Behandlung mit Bleioxydhydrat in Alaninbleioxyd, und führt dieses durch Schwefelwasserstoff in reines Alanin über.

Das Alanin ist mit Sarkosin isomer.

Lactylamid.

Syn. Lactamid, Lactaminsäure.

Empirische Formel: $C_6H_7NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Das Gefüge dieser dem Alanin isomeren Verbindung unterscheidet sich von jenem des Alanins genau in derselben Weise, wie sich jenes des Glycins von dem des Glycolamids unterscheidet. Bei dem Eintritt des Lactyls in den gemischten Typus Ammoniak-Wasser ist aus diesem 1 H des Ammoniaks und 1 H des Wassers ausgetreten, und zwar derjenige Wasserstoff, welcher sich in der Milchsäure positiv verhält, d. h. durch Metalle leicht ersetzbar ist (vergl. S. 421).

Lactamid. Kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Ihre Auflösung reagirt neutral. Das Lactamid sollte sich mit Säuren verbinden können, allein es sind solche Verbindungen nicht dargestellt. Mit Basen verbindet es sich nicht.

Man erhält das Lactamid bei der Behandlung von Milchsäuremonäthyläther mit Ammoniak, und bei der directen Einwirkung von Milchsäureanhydrid auf Ammoniak; letztere Bildung erfolgt gerade auf und durch einfache Umlagerung der Atome, wie nachstehendes Schema lehrt:

vor: nach:

$$\frac{C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\}O_2}{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N} = \left.\begin{matrix} H \\ C_6\overset{\prime}{H}_4O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Aethyllactamid.

Syn. Lactamethan.

Empirische Formel: $C_{10}H_{11}NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Lactamethan. Schöne, glänzende Krystallblätter, die schmelzbar und in Alkohol und Aether löslich sind.

Beim Kochen mit Kali zerfällt dieses Amid seinem Gefüge entsprechend in Ammoniak und Aethylmilchsäure. Diese Umsetzung veranschaulicht nachstehendes Schema:

$$\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = \frac{\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime}{H}_5 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4}{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N}$$

Dieses Amid bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung des Milchsäurediäthyläthers.

Lactäthylamid.

Empirische Formel: $C_{10} H_{11} N O_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_6 \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Auch dieses Amid ist ein isomeres des vorigen, unterscheidet sich aber davon durch seine Bildung und seine Umsetzungsweisen, d. h. durch sein Gefüge. Während in obigem Amide: im Lactamethan der dem Wassertyp zugehörige Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist, erscheint in diesem das Aethyl als 1 Aeq. H des Ammoniaks ersetzend.

Lactäthylamid.

Feste krystallinische, bei 48° schmelzende, bei 260° ohne Zersetzung destillirende Masse.

Beim Kochen mit Kali spaltet sich dieses Amid in Milchsäure und Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_6 \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \; \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \frac{\left.\begin{matrix} h \\ C_6 \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4}{\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

Man erhält das Lactäthylamid durch Behandlung von Milchsäureanhydrid mit Aethylamin. Diese Bildungsweise ist der des Lactamids aus Milchsäureanhydrid und Ammoniak vollkommen analog.

Zu den Lactylverbindungen zählt noch

Lactylschweflige Säure.

Syn. Schwefelpropionsäure.

$$\left.\begin{matrix} S_2 \overset{\shortparallel}{O}_2 \\ C_6 \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$$

Diese Säure ist nur in der Form ihres Barytsalzes bekannt. Dieses $C_6 H_4 O_2, Ba_2 S_2 O_2, O_6$ ist krystallisirbar und in Wasser löslich.

Lactylschweflige Säure.

Man erhält die lactylschweflige Säure bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Propionamid, und durch Behandlung der Oxythiolactylsäure mit verdünnter Salpetersäure.

Paramilchsäure. Fleischmilchsäure.

Diese der Milchsäure isomere und ihr in vielen Beziehungen sehr ähnliche Säure unterscheidet sich davon zunächst durch Krystallform, Krystallwassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze.

Paramilchsäure.

Fleischmilchsaurer Kalk: $C_6H_5CaO_6 + 4$ aq., krystallisirt mit nur 4 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser schwieriger löslich wie der gewöhnliche milchsaure Kalk.

Fleischmilchsaures Zinkoxyd: $C_6H_5ZnO_6 + 2$ aq., krystallisirt mit nur 2 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher wie das gewöhnliche Zinksalz.

Fleischmilchsaures Kupferoxyd: $C_6H_5CuO_6 + 3$ aq., hat 1 Aeq. Krystallwasser mehr wie das gewöhnliche Kupfersalz, krystallisirt nur in kleinen Krystallwarzen, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich wie das gewöhnliche Kupfersalz. Es zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von Kupferoxydul, während das gewöhnliche Salz erst bei 200° C. Zersetzung erleidet.

Beim Erhitzen auf 130° C. verwandelt sich die Fleischmilchsäure in Lactid, woraus durch Kochen mit Wasser gewöhnliche Milchsäure erhalten wird.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fleischmilchsäure findet sich im freien Zustande in den Muskeln nach ihrem völligen Absterben, in der Galle und vielen Drüsensäften. Sie scheint demnach in ihrem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt zu sein.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Fleischmilchsäure kann ebenfalls auf synthetischem Wege dargestellt werden.

Behandelt man Carbonylchlorür mit Aethylen, so erhält man durch einfache Addition Lactylchlorür:

$$\underset{\text{Carbonylchlorür}}{C_2O_2Cl_2} + \underset{\text{Aethylen}}{C_4H_4} = \underset{\text{Lactylchlorür}}{C_6H_4O_2Cl_2}$$

Letzteres zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure:

$$\underset{\text{Lactylchlorür}}{C_6H_4O_2Cl_2} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_6H_5O_4Cl}$$

Die Chlorpropionsäure liefert bei der Behandlung mit Alkalien Fleischmilchsäure:

$$\underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_6H_5ClO_4} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Fleischmilchsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Auch durch Behandlung von Monobrompropionsäure mit Silberoxyd scheint Fleischmilchsäure gebildet zu werden.

Zur Darstellung der Fleischmilchsäure laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, versetzt mit Barytwasser, und dampft nach Abscheidung des Albumins durch Kochen die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure, und schüttelt mit Aether, welcher die Fleischmilchsäure löst und beim Verdunsten im Wasserbade als gelbliche, syrupartige Flüssigkeit zurücklässt.

Der Grund der absoluten Isomerie der gewöhnlichen und der Fleischmilchsäure ist noch nicht aufgeklärt.

Theoretisches.

Theoretische Bemerkungen über die Lactylverbindungen. Ursprünglich wurde die Milchsäure für eine einbasische Säure gehalten, und ihre Formel: $C_6H_5O_5, HO$ geschrieben. Die Formel der milchsauren Salze war demnach $C_6H_5O_5, MO$, und es waren die bekannten milchsauren Salze neutrale.

Als später sich ergab, dass die Milchsäure zwei Reihen von Salzen bilden könne

und auch andere Momente für die zweibasische Natur der Milchsäure geltend gemacht wurden, verdoppelte man die Formel der Milchsäure und schrieb sie $C_{12}H_{10}O_{10}.2HO$, demnach die zwei Reihen der nun möglichen milchsauren Salze: $C_{12}H_{10}H_{10}.2MO$, neutrale Salze, und $C_{12}H_{10}O_{10}.MO,HO$, saure Salze. Indem die Typentheorie diese Formeln in ihrem Sinne umschrieb, wurde die Milchsäure zu $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{''}{H}_{10}O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und die milchsauren Salze mussten geschrieben werden $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{''}{H}_{10}O_8\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ neutrale Salze, und $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{''}{H}_{10}O_8\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$ saure Salze.

War aber die Milchsäure: $C_{12}H_{12}O_{12}$, so musste das Milchsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ sein, und das Lactid $C_{12}H_8O_8$ oder $C_6H_4O_4$ war dieses Anhydrid nicht, sondern entstand erst aus dem Anhydride durch Verlust von 2 Aeq. HO. In der That wollte man das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_6H_5O_5$ dargestellt haben. Die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Lactid erhaltene krystallisirbare Verbindung wurde endlich nach dieser Anschauung typisch $\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{''}{H}_{10}O_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ geschrieben.

Diese Ansicht über die Constitution der Milchsäure und der Lactylverbindungen war eine Zeit lang so ziemlich die herrschende; erst in neuerer Zeit wurde wieder eine abweichende Ansicht geltend gemacht, indem man darauf hinwies, dass das Verhalten der Salze der gewöhnlichen und der Fleischmilchsäure in Bezug auf Form, Krystallwassergehalt und Löslichkeit ein so verschiedenes sei, wie bei den Salzen ganz verschiedener Säuren, und dass nur im freien Zustande beide Säuren einander sehr ähnlich seien. Man sprach daher die Vermuthung aus, gewöhnliche und Fleischmilchsäure seien wirklich verschiedene aber p o l y m e r e Säuren, und zwar die Fleischmilchsäure $C_6H_5O_5, HO$, demnach einbasisch, die gewöhnliche Milchsäure aber $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$, demnach zweibasisch. Als Grund für diese Annahme wurde unter anderem angeführt, dass polymere Stoffe sich häufig in einander verwandeln lassen, und dass man in der That die Fleischmilchsäure in die gewöhnliche, und zwar durch Erhitzen auf 130° C. und Kochen mit Wasser und Zinkoxyd verwandeln könne.

Durch von anderer Seite angestellte Versuche aber wurde nachzuweisen versucht, dass auch die gewöhnliche Milchsäure nur 6 Aeq. C. enthalten könne, sonach ihre Formel ebenfalls $C_6H_6O_6$ geschrieben werden müsse, dass aber diese Formel sich keineswegs auf eine einbasische, sondern auf eine zweibasische Säure beziehe, indem in dieser Säure 2 Aeq. H durch Metalle vertretbar seien.

Typisch müsse daher ihre Formel: $\left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ geschrieben werden, und das Radical Lactyl wäre demnach nicht $C_{12}H_{10}O_8$, sondern $C_6H_4O_2$. Dieser Ansicht gereicht es einerseits zur Stütze, dass man das Chlorür dieses Radicals dargestellt hat, während anderseits milchsaure Salze aus gewöhnlicher Milchsäure dargestellt werden, die 4 Aeq. Metalle enthalten, wenn man die Formel derselben $C_{12}H_{12}O_{12}$ schreibt, so dass die Formel dieser Salze $C_{12}H_8O_8, 4MO$ geschrieben werden müsste. Schreibt man aber die Formel der Milchsäure $C_6H_4O_4, 2HO$ oder was dasselbe ist $\left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, so gestalten sich die so abnorm scheinenden Formeln dieser Salze sehr einfach, es werden dann nämlich diese 4 basischen Salze einfach zu neutralen einer zweibasischen Säure, während die gewöhnlichen milchsauren Salze dann saure sind:

$$C_{12}H_8O_8, 4MO = 2\,(C_6H_4O_4, 2MO) = 2\left\{\left.\begin{matrix}C_6\overset{''}{H}_4O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4\right.$$

Eine andere Ansicht über die Constitution der Milchsäure greift wieder auf

die einbasische Natur derselben zurück. Sie betrachtet sie als eine einbasische Säure, welche zur Propionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxybenzoësäure zur Benzoësäure. Die Milchsäure wäre aus der Propionsäure durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxyd abzuleiten, sie wäre Oxypropionsäure $C_6\widehat{H_4 \cdot HO_2}O_3, HO$. Dieser Ansicht zu Folge wäre das Lactylchlorür: $C_6\widehat{H_4 Cl}O_2 Cl$, d. h. Chlorpropionylchlorid u. s. w. Diese Anschauung sucht sich vorzugsweise auf die Thatsache zu stützen, dass das Lactylchlorür, d. h. das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf milchsauren Kalk erhaltene Product in Berührung mit Wasser leicht in Chlorpropionsäure übergeführt wird, und dass daraus Propionsäure regenerirt werden kann.

Durch die Theorie der Differenz zwischen Atomigkeit und Basicität der Säuren ist die Frage über die Constitution der Milchsäure ihrem Abschlusse nahe gebracht. Die Anwendung dieser Theorie erläutert alle Thatsachen in vollkommen genügender Weise, wie wir dies im Verlaufe unserer Betrachtung über die Milchsäure darzuthun versuchten.

Aus dem Mitgetheilten erhellt aber, dass man noch weit davon entfernt ist, über die Constitution der Milchsäure einig zu sein, und wir haben vorzugsweise deshalb uns in diese theoretischen Erörterungen näher eingelassen, um an einem Beispiele zu zeigen, wie man über die Constitution verhältnissmässig einfacher organischer Verbindungen oft nur schwierig oder gar nicht zur Uebereinstimmung der Anschauungen gelangen kann. Indem wir uns auf das beziehen, was wir über den Werth rationeller Formeln in der Einleitung dieses Bandes an verschiedenen Stellen gesagt haben, haben wir kaum nöthig noch besonders hervorzuheben, dass alle rationelle Formeln nur relative Geltung beanspruchen können und dass wir die Frage über die Constitution der Milchsäure als eine keineswegs abgeschlossene betrachten. Dieses Beispiel wird aber auch dazu dienen, klar zu machen, dass die genaueste Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung mit den abweichendsten Ansichten über die rationelle Formel, die Basicität u. s. w. Hand in Hand gehen kann. Alle obigen so verschiedenen Formeln führen auf eine und dieselbe procentische Zusammensetzung zurück, und diese ist in der That mit aller Sicherheit festgestellt.

Butylactyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_6 O_2$	$C_8 \overset{''}{H}_6 O_2 \}$

Von diesem Radicale ist nur die Säure und die Amidosäure bekannt.

Butylactinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_6 O_2 . O_2, 2 HO$	$\left.\begin{matrix} C_8 \overset{''}{H}_6 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Butylactinsäure.

Diese Säure entspricht dem Butylenalkohol, denn

$$\underset{\text{Butylenalkohol}}{C_8 H_{10} O_4} + 4\,O = \underset{\text{Butylactinsäure}}{C_8 H_8 O_6} + 2\,HO$$

Sie wurde aber bisher nicht aus diesem, sondern bei der Oxydation des Amylenalkohols durch Salpetersäure erhalten; diese Oxydation ist nämlich so energisch, dass 2 Aeq. C. des Amylenalkohols sich zu Kohlensäure oxydiren, während aus dem Rest Butylactinsäure entsteht.

Der Milchsäure ähnliche, farblose, stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte Salze bildend. Das Barytsalz und das Kalksalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz schwer löslich.

Das Zinksalz hat die Formel: $\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H.Zn \end{matrix}\right\} O_4$

Durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Alkalien oder mit Silberoxyd erhält man ebenfalls eine der Butylactinsäure aus Amylenalkohol gleich zusammengesetzte Säure, deren Salze aber von jenen der letzteren einige Abweichungen zeigen. Welche dieser beiden Säuren, die sich ähnlich zu einander verhalten, wie gewöhnliche und Fleischmilchsäure, der gewöhnlichen Milchsäure homolog ist, oder was dasselbe ist, dem Butylenalkohol entspricht, ist noch zu entscheiden. Eine dritte gleich zusammengesetzte Säure ist die **Acetonsäure**, welche bei der Behandlung von Aceton mit Blausäure und wässriger Salzsäure erhalten wird.

Butylactylamidosäure.

Syn. **Butalanin**, Amidobuttersäure.

Empirische Formel:

$C_8H_9NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$$
$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_6O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Butalanin.

Farblose, kleine Blättchen oder sternförmig gruppirte Nadeln, geruchlos, von deutlich süssem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Erhitzt, sublimirt es theilweise unzersetzt und entwickelt beim Schmelzen mit Kali Ammoniak.

Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Die salzsaure Verbindung, so wie überhaupt die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht löslich und krystallisirbar.

Es wurde durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Ammoniak in ganz analoger Weise wie das Glycin erhalten:

$$\underset{\text{Brombuttersäure}}{C_8H_7BrO_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Butalanin}}{C_8H_9NO_4} + NH_4Br$$

Das Butalanin ist dem Aethylglycin isomer.

Valerolactyl.

Nach der Radicaltheorie:

$C_{10}H_8O_2$

Nach der Typentheorie:

$C_{10}\overset{''}{H}_8O_2\}$

Von diesem Radical kennt man nur die Amidosäure und auch diese ziemlich unvollkommen.

Valerolactylamidosäure.

Syn. Valanin. Amidovaleriansäure.

Empirische Formel: $C_{10}H_{11}NO_4$

Typische rationelle Formel: $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{''}{H_8}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Valalanin.

Weisse, glänzende Prismen, geruchlos, von bitterlich-scharfem Geschmack, beim Erhitzen unter partieller Zersetzung sublimirend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, und schwer löslich in kochendem Weingeist, unlöslich in Aether.

Das Valalanin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft zum Theil zerfliessen.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt schwierig in feinen Nadeln, die salpetersaure in breiten Blättern. Die Verbindungen des Valalanins mit Basen sind nicht studirt.

Das Valalanin wurde einmal im Gewebe der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefunden. Auf künstlichem Wege ist es bisher noch nicht dargestellt, seine Gewinnung auf diesem Wege ist aber durch die Theorie vorgezeichnet.

Aethyllactamid und Lactäthylamid sind isomer mit Valalanin.

Leucyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{12}H_{10}O_2$

Nach der Typentheorie: $C_{12}\overset{''}{H_{10}}O_2\}$

Auch von diesem Radical ist nur die Säure und die Amidosäure bekannt.

Leucinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{12}H_{10}O_2 . O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{''}{H_{10}}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Leucinsäure.

Farblose Nadeln, die bei 73° C. schmelzen und schon bei etwa 100° sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Leucinsäure leicht löslich. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ein krystallinisches noch nicht weiter untersuchtes Anhydrid. Die Leucinsäure ist wie die Säuren der Reihe überhaupt zweiatomig aber einbasisch und giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare in Wasser und Alkohol lösliche Salze.

Das Zinksalz $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{''}{H_{10}}O_2 \\ H.Zn \end{matrix}\right\} O_4$ + aq. krystallisirt in seideglänzenden Schuppen.

Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar.

Man erhält die Leucinsäure in analoger Weise wie die Milchsäure aus Glycin, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucylamidosäure (Leucin): Bildung.

$$\underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4} + NO_3, HO = \underset{\text{Leucinsäure}}{C_{12}H_{12}O_6} + 2\,HO + 2\,N$$

Auch bei der Behandlung einer alkalischen Auflösung von Leucin mit Chlorgas wurde sie dargestellt. Endlich scheint sie sich auch auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther zu bilden, doch sind noch weitere Versuche zur Constatirung der Identität der so erhaltenen Säure nöthig.

Leucylamidosäure.

Syn. Leucin. Amidocapronsäure. Capralanin.

Empirische Formel: $C_{12}H_{13}NO_4$

Typische rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_{10}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Leucin. Perlmutterglänzende, schneeweisse Blättchen und Schüppchen, welche sich fettig anfühlen, geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin in feinen concentrisch gruppirten, zuweilen kugelige Massen darstellenden Nadeln. Bis auf 170° C. erhitzt, sublimirt es und giebt bei der trocknen Destillation Amylamin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4} = C_2O_4 + \underset{\text{Amylamin}}{C_{10}H_{13}N}$$

Das Leucin ist in 27 Thln. kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, in kochendem Weingeist ist es ebenfalls löslich, wenig in kaltem. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Leucinsäure (vergl. oben).

Mit Kalihydrat erhitzt liefert es unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff valeriansaures Kali, mit Bleisuperoxyd destillirt Butyraldehyd und Valeronitril, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung oxalsaures und baldriansaures Kali, während es mit Braunstein und Schwefelsäure Valeronitril giebt.

Das Leucin verbindet sich wie seine Homologen mit Säuren, mit Basen und einigen Salzen.

Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar, die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Von den Verbindungen mit Metallen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt. Auch sie sind krystallisirbar.

Vorkommen. Vorkommen. Leucin findet sich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsensäfte, namentlich

wurde es in der Bauchspeicheldrüse, der Leber, der Milz, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn, und pathologisch im Harn, aber nicht im Blute und dem Muskelsafte aufgefunden.

ildung. Bildung. Das Leucin ist ein bei einer gewissen Periode der Zersetzung constant auftretendes Fäulnissproduct der Albuminate und Albuminoide (vgl. weiter unten); es entsteht bei der Behandlung derselben Stoffe mit kaustischen Alkalien, oder bei längerem Kochen derselben mit Schwefelsäure.

Auch auf synthetischem Wege wurde es erhalten, durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Cyanwasserstoff, also analog dem Alanin nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Valeraldehyd}}{C_{10}H_{10}O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + 2\,HO = \underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4}$$

arstellung. Zur Darstellung des Leucins eignet sich besonders das Nackenband des Ochsen. Man kocht es 3 Stunden lang mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, scheidet die Schwefelsäure durch Kalk ab, entfernt den überschüssigen Kalk durch Schwefelsäure, und dampft zur Krystallisation ein. Die Reinigung des so erhaltenen rohen Leucins ist eine umständliche.

Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate durch Säuren wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.

Säureradicale,

entsprechend den Alkohoholradicalen $\overset{\shortparallel}{C_n}H_n$.

2. Zweite Reihe.

Allgemeine Formel:

$$C_nH_{n-4}O_4.$$

In diese homologe Reihe gehören die Radicale und die entsprechenden Säuren, beide zweiatomig:

Säureradicale $C_nH_{n-4}O_4$		Säuren $C_nH_{n-2}O_8$	
Oxalyl	$C_4\ O_4$	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
Malonyl	$C_6H_2O_4$	Malonsäure	$C_6H_4H_8$
Succinyl	$C_8H_4O_4$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Pyrotartryl	$C_{10}H_6O_4$	Brenzweinsäure	$C_{10}H_8O_8$
Adipyl	$C_{12}H_8O_4$	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
Pimelyl	$C_{14}H_{10}O_4$	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
Suberyl	$C_{16}H_{12}O_4$	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$
Anchoyl	$C_{18}H_{14}O_4$	Anchoinsäure	$C_{18}H_{16}O_8$
Sebacyl	$C_{20}H_{16}O_4$	Sebacylsäure	$C_{20}H_{18}O_8$

Von diesen Säuren sind genauer studirt nur die Oxalsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Die Säuren dieser Reihe sind zweiatomig und zweibasisch, sie geben daher zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, und zwei Aetherarten: neutrale und Aethersäuren.

Durch Wasserentziehung liefern sie Anhydride.

Die meisten derselben sind Oxydationsproducte kohlenstoffreicherer Substanzen, namentlich der Fette, einige aber kommen auch in der Natur vor.

Oxalyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_4O_4	$\overset{''}{C_4O_4}\}$

Von diesem Radical kennt man zahlreiche, und zum Theil theoretisch wie praktisch wichtige Verbindungen.

Oxalsäure.

Syn. Kleesäure, Sauerkleesäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_4O_6, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Oxalsäure Eigenschaften

Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen dar, welche geruchlos sind, stark sauer schmecken, und an der Luft, indem sie 4 Aeq. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_4H_2O_8 + 4$ aq.

Die Oxalsäure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem, und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erklären folgende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} = \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2O_4} + \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4}$$

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{C_2O_2} + \underset{\text{Wasser}}{2HO}$$

Es sind demnach zwei in einander übergehende Zersetzungsphasen.

Wichtige Zersetzungen.

Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas und in Wasser:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,HO$$
Oxalsäure

Phosphorchlorid giebt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:

$$C_4H_2O_8 + PCl_5 = C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,HCl + PCl_3O_2.$$

Praktische Anwendungen davon. Darstellung des Kohlenoxydgases, des Phosphoroxychlorids und Braunsteinprobe.

Wir erwähnen diese Zersetzungen deshalb ausführlicher, weil sie praktisches Interesse darbieten.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich nämlich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vgl. Bd. I, 2. Aufl. S. 313.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxyds. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung: $C_4O_6 + 2\,MnO_2 = C_4O_8 + 2\,MnO$; mit Worten: für je 1 Aeq. Braunstein werden 2 Aeq. Kohlensäure (dieselbe als CO_2 geschrieben), oder ein organisches Aequivalent derselben, nämlich C_2O_4, entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,6 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Kali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Die Oxalsäure ist giftig.

Die Oxalsäure ist ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie in der Technik mehrfach angewandt wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei, und zum Bleichen des Strohs; auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren unter den organischen, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Vorkommen.

Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist ein in der Natur und besonders im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreiteter Körper. Zwar findet sie sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kalisalz in Oxalis- und Rumexarten, als Natronsalz in Salicornia- und Salsolaarten, ganz besonders häufig aber als oxalsaurer Kalk theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden. In Krystallen findet er sich besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Im Thierreich findet sich die Oxalsäure immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harn, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, besonders nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlensäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche doppelt-kohlensaurer Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen

(eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, und auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus.

Auch im Mineralreiche ist der oxalsaure Kalk nachgewiesen und zwar mit Kalkspathkrystallen, und als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung. Alle Bildungsweisen der Oxalsäure anzuführen, würde ebenso viel heissen, als eine Geschichte der chemischen Zersetzungen organischer Stoffe durch energische Oxydationsmittel geben; es wird daher genügen, darauf hinzuweisen, dass sich die Oxalsäure bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen bildet.

Bildung und Darstellung.

Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee, *Oxalis acetosella*, in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie aus Zucker, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure. Man kocht längere Zeit, dampft hierauf zur Krystallisation ab, und reinigt die noch etwas Salpetersäure enthaltende auskrystallisirte Oxalsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Beste Art ihrer Darstellung.

Oxalsaure Salze.

Die Oxalsäure bildet drei Reihen von Salzen: neutrale, saure und übersaure.

Oxalsaure Salze.

Die allgemeinen Formeln dieser Salze sind:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}O_4\\ M_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}O_4\\ H.M\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 \; \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}O_4\\ H.M\end{matrix}\right\}O_4$$

neutrale Salze — saure Salze — übersaure Salze

Letztere sind, wie man sieht, zu betrachten als Verbindungen von einfach sauren Salzen mit Oxalsäure.

Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren Salze schwer löslich, oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei der Base, oder auch sie geht fort, und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück, und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Allgemeine Verhalten derselben.

Wir erwähnen hier nur die interessanteren oxalsauren Salze:

Neutrales oxalsaures Kali.

Neutrales oxalsaures Kali $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ K_2\end{matrix}\right\}O_4$ + 2 aq. In Wasser leicht lösliche, monoklinoëdrische, farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures oxalsaures Kali kommt als Kleesalz in den Handel.

Saures oxalsaures Kali $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ H.K\end{matrix}\right\}O_4$ + 2 aq. In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Safte vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten, und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, oder letzteres ist wenigstens beigemengt.

Uebersaures oxalsaures Kali.

Uebersaures oxalsaures Kali $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 \\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ H.K\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$ + 4 aq. Dieses dem Kleesalz häufig beigemengte oder dafür substituirte Salz von stark saurem Geschmack ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure, und bildet triklinoëdrische Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammoniak findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung.

Neutrales oxalsaures Ammoniak $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Farblose, glänzende rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verwandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, und zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Saures oxalsaures Ammoniak.

Saures oxalsaures Ammoniak $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ H.NH_4\end{matrix}\right\}O_4$ + 2 aq. Gleicht dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaurer Kalk ist in der Natur sehr verbreitet.

Oxalsaurer Kalk $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4O_4} \\ Ca_2\end{matrix}\right\}O_4$ + 4 aq. Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten, und eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, stellt durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver dar. So wie er in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, stellt er mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoctaëder dar, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen, und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmem, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaure Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht.

Oxalsaures Silberoxyd explodirt beim raschen Erhitzen.

Die oxalsauren Salze der Oxyde der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. Manche davon sind geneigt, mit anderen oxalsauren Salzen Doppelsalze zu bilden. Das oxalsaure Silberoxyd rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Aether und Aethersäuren der Oxalsäure.

Oxalsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (\overset{\prime}{C_2}H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Grosse, bei 51°C. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, die bei 163°C. sieden. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsaure Methyläther sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols.

Oxalsäure-Methyläther.

Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyloxalsäure $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ H.\overset{\prime}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}O_4$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten.

Methyloxalsäure.

Oxalsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (\overset{\prime}{C_4}H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185°C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1,093 bei 8°C.

Oxalsäureäthyläther.

Wird durch Destillation von saurem oxalsaurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Aethyloxalsäure $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ H.\overset{\prime}{C_4}H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

Aethyloxalsäure.

Oxalsäure-Amyläther $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (\overset{\prime}{C_{10}}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4$. Nach Wanzen riechendes Oel, bei 265°C. siedend. Von Wasser und Alkalien zersetzt. Wird durch Destillation der folgenden Verbindung gewonnen.

Oxalsäure-Amyläther

Amyloxalsäure $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ H.\overset{\prime}{C_{10}}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$. Der obigen ähnliche ölige Flüssigkeit, zersetzt sich bei der Destillation in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäureamyläther. Durch Kochen von Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt.

Amyloxalsäure.

Gemischte Aether.

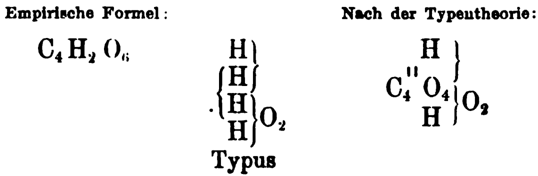
Es sind noch die nachstehenden gemischten Aether dargestellt:

$$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_4}O_4 \\ C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_4}O_4 \\ C_{10}H_{11} \\ C_2H_3 \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_4}O_4 \\ C_{10}H_{11} \\ C_4H_5 \end{array}\right\} O_4$$

Oxalsäure-Aethylmethyläther — Oxalsäure-Amylmethyläther — Oxalsäure-Amyläthyläther.

Glyoxalsäure.

Syn. Semioxalsäure, Halbaldehyd der Oxalsäure.



Glyoxalsäure.

Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 354 hingewiesen. Die Glyoxalsäure verhält sich zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, und zur Glycolsäure wie der Aldehyd zum Alkohol.

Die Glyoxalsäure ist ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist, und damit eine saure Flüssigkeit giebt, welche die kohlensauren Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt, und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Glycolsäure zurückverwandelt:

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_4H_2O_6} + 2\,H = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6}$$

Mit Basen giebt die Glyoxalsäure die glyoxalsauren Salze. Dieselben sind zum Theil krystallisirbar, enthalten 1 Aeq. Metall, und verbinden sich ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Salzen zu leicht krystallisirbaren Doppelverbindungen; auch mit Ammoniak vereinigen sie sich leicht zu Doppelsalzen.

Das Kalksalz bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich, und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers. Wird glyoxalsaurer Kalk mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, so verwandelt er sich in oxalsauren und glycolsauren Kalk:

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{2\,(C_4H_2O_6)} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6}$$

Die Glyoxalsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur neben mehreren

anderen Producten erhalten. Durch oxydirende Agentien geht sie leicht in Oxalsäure über.

Oxalylwasserstoff.

Syn. Oxalylhydrür, Glyoxal, Aldehyd der Oxalsäure.

Nach der Radicaltheorie: C_4O_4, H_2

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}$

Glyoxal verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd.

Dieser Körper wird neben der Glyoxalsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfliesslich ist, und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Das Glyoxal zeigt mehrere den Aldehyden zukommende Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Die Natronverbindung ist: $C_4H_2O_4, 2NaO, HO, S_2O_4 + aq.$; auch mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt, das reine Glyoxal liefert. Kaustische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6}$$

verdünnte Salpetersäure in Glyoxalsäure:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4} + O_2 = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_4H_2O_6}$$

ein Ueberschuss von Salpetersäure führt es aber sogleich in Oxalsäure über.

Zusammenstellung der Beziehungen des Aethylenalkohols zu Glycolsäure Glyoxalsäure, Glyoxal und Oxalsäure.

Die Beziehungen des Aethylenalkohols zur Glycolsäure, Glyoxalsäure, dem Glyoxal und der Oxalsäure gestalten sich demnach wie folgt:

$$C_4H_6O_4 = \text{Aethylenalkohol}$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 4\,O = \underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} + 2\,HO$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} - 2\,HO = \underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4}$$

$$\underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4} + 2\,O = \underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_4H_2O_6}$$

$$\underset{\text{Glyoxalsäure}}{C_4H_2O_6} + 2\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

Die Glycolsäure bildet sich demnach aus dem Aethylenalkohol, indem derselbe 2 Aeq. H verliert und 2 Aeq. O aufnimmt. Die Glycolsäure aber geht unter Verlust von 2 Aeq. HO in Glyoxal über. Dieses wird durch Aufnahme von 2 Aeq. O zu Glyoxalsäure, und diese letztere durch Aufnahme von 2 weiteren Aeq. O zu Oxalsäure.

Das Glyoxal steht daher zur Oxalsäure einer- und zum Aethylenalkohol anderseits allerdings in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd. Denn

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} - 2H = \underset{\text{Aldehyd}}{C_4H_4O_2};\ C_4H_4O_2 + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} - 4H = \underset{\text{Glyoxal}}{C_4H_2O_4};\ C_4H_2O_4 + 4O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

während Glycol- und Glyoxalsäure intermediäre, durch die mehratomige Natur der Radicale gewissermaassen bedingte, und daher bei den einatomigen Alkoholen fehlende Zwischenglieder sind.

Verhalten zu Ammoniak.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: $C_{12}H_6N_4$ und das Glyoxalin: $C_6H_4N_2$, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht.

Ammoniakderivate des Oxalyls.

Oxalylamid.

Syn. Oxamid.

$$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{C_4}O_4\\ H_2\\ H_2\end{array}\right\}N_2$$

Oxamid.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wenngleich schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt.

Bildungsweisen desselben.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniumoxyds:

$$\begin{array}{rl} C_4H_8N_2O_8 & = \text{oxalsaures Ammoniumoxyd}\\ -\quad H_4\quad O_4 & = 4\text{ Aeq. Wasser}\\ \hline C_4H_4N_2O_4 & = \text{Oxamid}\end{array}$$

bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak und auf mehrfach andere Weise: so wenn man mit Cyangas gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, ohne dass dabei der Aldehyd eine Veränderung erleidet: $C_4N_2 + 4HO = C_4H_4N_2O_4$; so wie bei allmählicher Einwirkung der wässrigen Lösungen von Cyanwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd:

$$2HO_2 + 2C_2NH = C_4H_4N_2O_4$$

Auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd, Cyankalium und etwas Schwefelsäure wird Oxamid gebildet.

Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak, mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide:

Secundäre Oxamide.

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (C_2H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ (C_{10}H_{11})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Dimethyloxamid — Diäthyloxamid — Diamyloxamid:

Oxalylaminsäure.

Syn. Oxaminsäure.

Nach der Typentheorie:

$$\overset{\shortparallel}{C_4}O_4.\left.\begin{matrix} H_2N \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder:} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$$

Oxaminsäure.

Weisses krystallinisches Pulver von saurem und dann adstringirendem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammoniak verwandelnd. Beim Erhitzen über 173° C. zersetzt sie sich in Wasser, Oxamid und Ameisensäure.

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien wird sie unter Ammoniakentwicklung in Oxalsäure verwandelt.

Indem der typische Wasserstoff der Säure durch Metalle oder Alkoholradicale vertreten wird, entstehen die Salze und Aether der Oxaminsäure.

Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlensaures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf, und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure. Besser noch durch Kochen von Oxamid mit ammoniakhaltigem Wasser, wobei das Ammoniak keine Veränderung erleidet und das Oxamid einfach durch Wasseraufnahme in oxaminsaures Ammoniumoxyd übergeht: $C_4H_4NO_4 + 2HO = C_4H_6NO_6$. Durch Zerlegung des Ammoniaksalzes erhält man die freie Oxaminsäure.

Verbindungen der Oxaminsäure.

Von den Verbindungen der Oxaminsäure sind nachstehende zu erwähnen:

Oxamethylan.

Oxaminsäure-Methyläther (Oxamethylan) $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}O_2$ In kochendem Alkohol lösliche tesserale Krystalle, durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäure-Methyläther dargestellt.

Oxamäthan

Oxaminsäure-Aethyläther (Oxamäthan) $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$ Rhombische, schmelzbare und bei etwa 200° C. sublimirende Krystalle. Darstellung analog, wie die des Oxamethylans.

Oxamylan.

Oxaminsäure-Amyläther (Oxamylan) $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N \;\; \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}O_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}O_2$ In Alkohol lösliche Krystalle.

Methyloxaminsäure.

Methyloxaminsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Ist dem Oxamethylan isomer, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass dieser Körper als einbasische Säure erscheint. Dieses erläutert die typische Formel, indem sie andeutet, dass in der Methyloxaminsäure 1 Aeq. H des typischen Wassers durch Metalle vertreten werden kann, während in dem Oxamethylan die freien H-Aequivalente dem Typus Ammoniak angehören. Bildet sich bei der Destillation des sauren oxalsauren Methylamins.

Aethyloxaminsäure.

Aethyloxaminsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} N$ $\left.H\right\} O_2$ bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen des sauren oxalsauren Aethylamins.

Diäthyloxaminsäure.

Diäthyloxaminsäure $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} N$ $\left.H\right\} O_2$ ebenso

Desoxalsäure.

Desoxalsäure: $C_{10}H_6O_{16}$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther, wobei der letztere in den Aether der neuen Säure: $C_{10}H_3(C_4H_5)_3O_{16}$ übergeht. Dieser stellt wohlausgebildete, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle dar und verwandelt sich beim Kochen mit Kali in desoxalsaures Kali, aus welchem die Säure auf mehrfache Weise isolirt werden kann.

Die Desoxalsäure stellt an feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. In der Wärme zerfällt sie in Traubensäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Desoxalsäure}}{C_{10}H_6O_{16}} = \underset{\text{Traubensäure}}{C_8H_6O_{12}} + C_2O_4$$

Auch beim Kochen mit Wasser erfolgt diese Umsetzung.

Die Desoxalsäure ist dreibasisch und bildet mit 2 u. 3 Aeq. Metall krystallisirbare Salze.

Ihre Constitution so wie ihre Bildung sind noch nicht genügend aufgeklärt.

Malonyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_2O_4$	$C_6\overset{''}{H_2}O_4\}$

Ist das Radical der noch wenig studirten

Malonsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_2O_4 . O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_6\overset{\shortparallel}{H}_2 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Grosse, rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure: Malonsäure

$$\underset{\text{Malonsäure}}{C_6H_4O_8} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2O_4}$$

Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen, und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar.

Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali neben anderen Producten.

Succinyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_4O_4$	$C_8\overset{\shortparallel}{H}_4 O_4\}$

Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt. Die wichtigeren sind folgende:

Succinylsäure.

Syn. Bernsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_4O_4 . O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H}_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Die Bernsteinsäure aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln dar, ist geruchlos, und besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol, und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether. Bernsteinsäure.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und zersetzt sich, rasch weiter erhitzt, grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Vorsichtig auf 140° C. erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Wasserfreie Schwefelsäure erzeugt Sulfobernsteinsäure, Brom giebt verschiedene Substitutionsproducte (s. unten). Durch wasserentziehende Agentien geht sie in Bernsteinsäureanhydrid über.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie Propionsäure.

Die Bernsteinsäure gehört zu den beständigsten organischen Säuren, und wird von chemischen Agentien nur schwierig angegriffen. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Oxalsäure.

Mit Basen bildet sie die bernsteinsauren Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommen: ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien, enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, sodann in einigen Braunkohlen; ausserdem wurde sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreich als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit, und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure bildet sich bei Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren und zwar besonders der Buttersäure, der sie als zweibasische Säure entspricht (vgl. S. 211 u. 241), ferner beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren, fumarsauren, maleïnsauren und aconitsauren Kalks, und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

Die Bernsteinsäure ist die dem Butylenalkohol und der Butylactinsäure entsprechende Säure.

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Bernsteinsäure die dem Butylenalkohol eigenthümliche Säure, die zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol:

$$\underset{\text{Aethylenalkohol}}{C_4H_6O_4} + 8\,O = 4\,HO + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

$$\underset{\text{Butylenalkohol}}{C_8H_{10}O_4} + 8\,O = 4\,HO + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8}$$

Sie ist aber als Oxydationsproduct des Butylenalkohols oder der intermediären Butylactinsäure noch nicht nachgewiesen.

Besonders interessant sind ihre Bildungsweisen, welche auf Oxydation oder Reduction anderer Säuren beruhen.

Sie entsteht durch Oxydation aus Buttersäure,

Durch Oxydation entsteht sie aus der Buttersäure nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_8H_8O_4} + 6\,O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8} + 2\,HO$$

durch Reduction aus Weinsäure und Aepfelsäure.

Durch Entziehung von Sauerstoff entsteht sie aus zwei Säuren, die zu ihr in einem einfachen Verhältnisse stehen, indem sie zwei und resp. 4 Aeq. Sauerstoff mehr enthalten:

$$\begin{aligned}\text{Bernsteinsäure} &= C_8\,H_6\,O_8\\ \text{Aepfelsäure} &= C_8\,H_6\,O_{10}\\ \text{Weinsäure} &= C_8\,H_6\,O_{12}\end{aligned}$$

In der That lassen sich Aepfelsäure und Weinsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure nach folgenden Formelgleichungen verwandeln:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8 H_6 O_{10}} + 2\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8} + 2\,HO + 2\,J$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8 H_6 O_{12}} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8} + 4\,HO + 4\,J$$

Durch directe Aufnahme von Wasserstoff kann die Bernsteinsäure aus zwei isomeren Säuren erhalten werden, die 2 Aeq. H weniger enthalten: Fumarsäure und Maleïnsäure.

und durch Addition von H aus Fumarsäure und Maleïnsäure.

Behandelt man Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Natriumamalgam, so gehen beide in Bernsteinsäure über:

$$\underset{\substack{\text{Fumarsäure}\\ \text{(Maleïnsäure)}}}{C_8 H_4 O_8} + 2\,H = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8}$$

Die Entstehung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem, fumarsaurem und maleïnsaurem Kalk durch Gährung ist nach diesen Thatsachen ohne Weiteres verständlich.

Gewinnung durch Synthese.

Endlich kann die Bernsteinsäure auch auf synthetischem Wege dargestellt werden, und zwar aus einer Aethylenverbindung.

Behandelt man Aethylenbromür mit Cyankalium, so erhält man Bromkalium und Aethylencyanür:

$$C_4 H_4 Br_2 + 2\,KCy = 2\,KBr + C_4 H_4, Cy_2$$

Lässt man hierauf auf Aethylencyanür Kali in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht unter Ammoniakentwicklung bernsteinsaures Kali:

$$\underset{\text{Aethylencyanür}}{C_4 H_4, C_4 N_2} + 2\,KO, HO + 4\,HO = \underset{\text{Bernsteinsaures Kali}}{C_8 H_4 K_2 O_8} + 2\,NH_3$$

Darstellung

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockne Destillation des Bernsteins und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt, und dann aus Wasser umkrystallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Aepfelsäure weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40°C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Sal Succini volatile.

Das *Sal Succini volatile* der Pharmacie ist mit empyreumatischem Oel verunreinigte, aus Bernstein dargestellte Bernsteinsäure.

Bernsteinsaure Salze.

Bernsteinsaure Salze.

Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, deren allgemeine Formeln nachstehende sind:

$$\left.\begin{matrix} C_8 \overset{II}{H}_4 O_4 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_8 \overset{II}{H}_4 O_4 \\ H.M \end{matrix}\right\} O_4$$

neutrale Salze — saure Salze

Die bernsteinsauren Salze können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis in kohlensaure Salze übergehen. Die bernsteinsauren Alkalien sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak $\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H_4}O_4 \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak.

In Wasser und Alkohol leicht lösliche, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln, und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen.

Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniaksalz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Liquor cornu cervi succinatus.

Mit brenzlichem Oel verunreinigt, ist es in dem *Liquor cornu cervi succinatus* enthalten.

Basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd.

Basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsaures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlichbrauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist, und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, und Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsaure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsaurer Kalk.

Bernsteinsaurer Kalk (neutraler) $\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H_4}O_4 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 6\ aq.$

In Wasser und Essigsäure schwer lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber auch das sechste. Dieses Salz kann auch mit 2 Aeq. Krystallwasser erhalten werden.

Saurer bernsteinsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H_4}O_4 \\ H.Ca \end{matrix}\right\} O_4 + 2\ aq.$

In Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure-Methyläther.

Bernsteinsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H_4}O_4 \\ (C_2\overset{\prime}{H_3})_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Weisse Krystallmasse, bei + 20° C. schmelzend und bei 198° C. siedend. Unlöslich in Wasser.

Wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Bernsteinsäure in Methylalkohol erhalten.

Bernsteinsäure-Aethyläther.

Bernsteinsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} C_8\overset{\shortparallel}{H_4}O_4 \\ (C_4\overset{\prime}{H_5})_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von 1,036 specif. Gewicht, bei 214° C. siedend. In Wasser wenig löslich.

Wird in analoger Weise wie der Methyläther dargestellt.

Aethylbernsteinsäure $\left.\begin{matrix} C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \\ H.C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$ Farblose, syrupartige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Ihre Salze sind meist leicht löslich. Aethylbernsteinsäure.

Wird durch längere Behandlung von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol und Neutralisation mit Baryt als Barytsalz erhalten.

Bernsteinsäure-Aethylenäther $\left.\begin{matrix} C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \\ \overset{||}{C_4}H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ Krystallinische, bei 90° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol. Bernsteinsäure-Aethylenäther.

Bildet sich beim Erhitzen der unten folgenden Verbindung auf 300° C.

Aethylenbernsteinsäure (Succinoäthylensäure) $\left.\begin{matrix} C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \\ \overset{||}{C_4}H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ Kleine, noch unter 100° C. schmelzende Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 300° C. in Bernsteinsäure-Aethylenäther über. Aethylenbernsteinsäure.

Man erhält die Aethylenbernsteinsäure beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Aethylenalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 150° C.

Bernsteinmilchsäure-Aether $\left.\begin{matrix} C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \\ C_6 \overset{|}{H}_4 O_2 \\ (C_4 \overset{|}{H}_5)_2 \end{matrix}\right\} O_6$ Dieser gemischte Aether ist eine bei 280° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; von Kali wird sie in Alkohol, Milchsäure und Bernsteinsäure zerlegt. Bernsteinmilchsäure-Aether.

Der Bernsteinmilchsäure-Aether bildet sich bei der Einwirkung von Chlormilchsäure-Aether auf eine alkoholische Lösung von äthylbernsteinsaurem Kali.

Bernsteinsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_4 O_6$	$C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \} O_2$

Das Bernsteinsäure-Anhydrid ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, und sich beim Bernsteinsäure-anhydrid.

Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120°C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Succinylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_4O_4, Cl_2$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$

Succinylchlorür.

An der Luft rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, und bei etwa 190°C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure.

Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bernsteinsäureanhydrid gewonnen:

$$C_8H_4O_6 + PCl_5 = C_8H_4O_4Cl_2 + PCl_3O_2$$

Ammoniakderivate des Succinyls.

Succinylamid.

Syn. Succinamid.

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Succinamid.

Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas:

$$\underset{\text{Succinamid}}{C_8H_8N_2O_4} + 2\,NO_3 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8} + 2\,HO + 4\,N$$

Es entsteht beim Vermischen des Bernsteinsäure-Aethyläthers mit Ammoniak.

Succinylimid.

Syn. Succinimid.

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{\prime\prime}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,aq.$$

Succinimid.

Schöne rhombische Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, sich in Wasser und Alkohol leicht, kaum aber in Aether lösen, und bei 210°C. schmelzen.

Man erhält das Succinimid durch Behandlung von Bernsteinsäureanhydrid mit Ammoniak, durch Destillation des bernsteinsauren Ammoniaks und beim Erhitzen des Succinamids:

$$\underset{\text{Succinamid}}{C_8H_8N_2O_4} = H_3N + \underset{\text{Succinimid}}{C_8H_5NO_4}$$

Typisch:

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_8\overset{'}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das Succinimid verbindet sich mit Blei und Silber zu den Verbindungen:

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ Pb \end{matrix}\right\} N$ Bleisuccinimid

$\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} N$ Silbersuccinimid, vierseitige, in siedendem Alkohol lösliche Prismen.

Behandelt man das Silbersuccinimid mit in Aether gelöstem Succinylchlorür, so erhält man das

Trisuccinamid $\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ C_8\overset{''}{H}_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Farblose, bei 83°C. schmelzende, in Aether lösliche Prismen. Trisuccinamid.

Auch ein Phenylsuccinimid (Succinanil) $\left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$ ist dargestellt. Lange Nadeln, durch Erhitzen von saurem bernsteinsaurem Phenylamin dargestellt. Phenylsuccinimid.

Succinaminsäure.

Nach der Typentheorie:

$$C_8\overset{''}{H}_4O_4 . \left.\begin{matrix} H_2N \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$$

ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Silbersalz der Säure erhält man beim Kochen von Succinimidsilber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid. Succinaminsäure.

Ausser diesen Verbindungen sind noch dargestellt:

Phenylsuccinaminsäure:

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}\overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}$$

Succinylsulfophenylaminsäure:

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}\overset{'}{H}_5 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_8\overset{''}{H}_4O_4 \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} \qquad \underset{\text{Typus}}{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}}$$

und ein Succinylsulfophenylamid.

Sulfobernsteinsäure (Bernsteinschwefelsäure), $C_8H_6S_2O_{14}$, entsteht, wenn Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure einwirkt, und bei der Oxydation von Monosulfoäpfelsäure durch verdünnte Salpetersäure. Schwer krystallisirbare, zer- Sulfobernsteinsäure.

fliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie allmählich in Bernsteinsäure und Schwefelsäure.

Die Säure ist dreibasisch und bildet mit 3 Aeq. Metall neutrale, leicht lösliche Salze.

Ihre Constitution ist noch nicht genügend aufgeklärt.

Substitutionsderivate der Succinylverbindungen.

Von solchen sind dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_8H_3Br}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_8H_2Br_2}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\frown}{C_8H_2Br_2}O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Monobrombernsteinsäure — Dibrombernsteinsäure — Dibromsuccinylchlorür

Mono- und Dibrombernsteinsäure.

Die Monobrombernsteinsäure geht mit Silberoxyd gekocht in Aepfelsäure über:

$$C_8H_5BrO_8 + AgO + HO = C_8H_6O_{10} + AgBr$$

Brombernsteinsäure — Aepfelsäure

Die Dibrombernsteinsäure kann auf dem Wege der Substitution, aber auch durch directe Vereinigung von Brom mit Fumarsäure erhalten werden:

$$C_8H_4O_8 + 2\,Br = C_8H_4Br_2O_8$$

Fumarsäure — Dibrombernsteinsäure

Mit Silberoxyd gekocht, geht die Dibrombernsteinsäure in (inactive) Weinsäure über:

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2\,AgO + 2\,HO = C_8H_6O_{12} + 2\,AgBr$$

Dibrombernsteinsäure — Weinsäure

Dibrombernsteinsaures Natron mit Wasser gekocht liefert monobromäpfelsaures Natron:

$$C_8H_2Na_2Br_2O_8 + 2\,HO = BrNa + C_8H_4NaBrO_{10}$$

Dibrombernsteinsaures Natron — Monobromäpfelsaures Natron

Dibrombernsteinsaurer Baryt dagegen zerfällt beim Kochen seiner Lösung in Brombaryum und brommaleïnsauren Baryt:

$$C_8H_2Ba_2Br_2O_8 = BaBr + C_8H_2BaBrO_8$$

Dibrombernsteinsaurer Baryt — Brommaleïnsaurer Baryt

Beide gebromte Bernsteinsäuren werden bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Bernsteinsäure zurückverwandelt.

Pyrotartryl

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_6O_4$

Nach der Typentheorie: $\overset{\shortparallel}{C_{10}H_6O_4}\}$

Es sind nur wenige Verbindungen dieses Radicals dargestellt.

Pyrotartrylsäure.

Syn. Brenzweinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_{10}H_6O_4.O_2, 2\,HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_{10}H_6}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Pyrotartrylsäure.

Farblose, rhombische Säulen, die schon bei 112° C. schmelzen und

bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Die Pyrotartrylsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und ist auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung löslich.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

Bildung und Darstellung. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Pyrotartrylsäure die dem Amylenalkohol entsprechende zweibasische Säure, welche zu ihm in dem Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol, allein sie ist bisher aus Amylenalkohol nicht erhalten. Dagegen entsteht sie aus drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die 2 Aeq. H weniger enthalten, wie die Pyrotartrylsäure, — bei der Einwirkung von H *in statu nascendi*, durch directe Addition des letzteren, also in derselben Weise wie Bernsteinsäure aus Fumarsäure.:

Bildung und Darstellung.

$$\underset{\text{Itaconsäure}}{C_{10}H_6O_8} + 2\,H = \underset{\text{Pyrotartrylsäure}}{C_{10}H_8O_8}$$

Dass sie der Bernsteinsäure eigentlich homolog ist, geht ausserdem aus ihrer Bildungweise auf synthetischem Wege hervor. So wie man nämlich die Bernsteinsäure durch Behandlung von Aethylencyanür mit alkoholischer Kalilösung gewinnen kann, so die Pyrotartrylsäure durch gleiche Behandlung des Propylencyanürs:

$$\underset{\text{Propylencyanür}}{C_6H_6, C_4N_2} + 2\,KO, HO + 4\,HO = \underset{\text{Pyrotartrylsaures Kali}}{C_{10}H_6K_2O_8} + 2\,NH_3$$

Die Pyrotartrylsäure ist ferner eines der Producte der Oxydation der Sebacylsäure mit Salpetersäure, bildet sich aber auch bei der trocknen Destillation der Weinsäure und des Weinsteins.

Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimstein allmählich in einer Retorte, und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Pyrotartrylsäure sich löst und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Pyrotartrylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}H_6O_6$	$C_{10}\overset{\shortparallel}{H}_6O_4\}O_2$

Farbloses, anfangs süsslich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei 230° C. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral, und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Pyrotartrylsäure über.

Pyrotartrylsäure-Anhydrid.

Wird bei der Destillation der Pyrotartrylsäure für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid erhalten.

Pyrotartrimid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{II}{H_6}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Pyrotartrimid.

Kleine, fettig sich anfühlende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche rhombische Tafeln und Nadeln, bei 60° C. schmelzend und bei 100° C. sublimirend. Reagirt sauer und verbindet sich mit Blei.

Ist ein Product der trocknen Destillation des sauren pyrotartrylsauren Ammoniaks.

Als Substitutionsproducte der Brenzweinsäure sind gewisse Säuren zu betrachten, die man nicht direct aus Brenzweinsäure, sondern durch directe Addition von Brom zu Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten hat, und die nach ihrer Zusammensetzung als

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{II}{H_4}Br_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Dibrombrenzweinsäure

betrachtet werden können.

Man hat sie Ita-, Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt, da sie in der That nur isomer, aber nicht identisch sind.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam gehen aber alle drei Säuren in gewöhnliche Pyrotartrylsäure über.

Lipinsäure.

Lipinsäure. Unter diesem Namen wurde von einigen Chemikern eine mit der Pyrotartrylsäure isomere Säure beschrieben, die bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure erhalten wurde, und in undeutlichen Warzen krystallisirte. Diese Säure hielt man früher für die der Bernsteinsäure wirklich homologe, allein nicht nur ist dies durch das genauere Studium der Brenzweinsäure widerlegt, sondern es ist auch die Existenz der Lipinsäure selbst zweifelhaft geworden. Jedenfalls ist das, was als Lipinsäure beschrieben wurde, kein reiner Körper.

Adipinsäure, Pimelinsäure, Anchoinsäure.

Diese drei Säuren der Bernstein- oder Oxalsäurereihe sind noch sehr unvollkommen studirt, und es ist durch neuere Untersuchungen zweifelhaft geworden, ob sie als chemische Individuen und nicht vielmehr als Gemenge zu betrachten seien. Alle entstehen gemeinschaftlich neben Bernsteinsäure und Kohlensäure bei der Oxydation der fetten Säuren oder der Oelsäure mittelst Salpetersäure.

Adipinsäure.

Adipinsäure: $C_{12}H_{10}O_8$, krystallisirt in weichen, weissen Warzen, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ueber ihren Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen 130° und 145° C.

Pimelinsäure.

Pimelinsäure: $C_{14}H_{12}O_8$, krystallisirt in zu Krusten vereinigten Körnern. Ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwieriger. Ueber den Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen 114° und 134° C.

Anchoinsäure.

Anchoinsäure: $C_{18}H_{16}O_8$. Diese auch Lepargylsäure genannte Säure wurde ausser durch Oxydation der Fette mit Salpetersäure

auch bei gleicher Behandlung des chinesischen Wachses erhalten. Sie bildet der Korksäure sehr ähnliche, weisse körnige Krystalle, wenig löslich in Wasser. Ihr Schmelzpunkt wird zu 114° bis zu 124°C. angegeben.

Die Salze dieser Säuren sind noch sehr wenig untersucht.

Suberyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_{12}O_4$	$C_{16}\overset{''}{H}_{12}O_4\}$

Das Radical der

Suberinsäure.

Syn. Korksäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_{12}O_4.O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''}{H}_{12}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Suberinsäure.

Diese Säure hat ihren Namen daher erhalten, weil sie sich bei der Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure bildet. Sie entsteht aber auch gemengt mit anderen Säuren der Reihe, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren und auf Oelsäure.

Als die schwerlöslichste dieser Säuren scheidet sie sich dabei zuerst in weissen Krystallkörnern aus. Sie schmilzt bei 125°C. und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt (?). In kochendem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwierig löslich, löst sich aber in Alkohol und Aether.

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt liefert die Suberinsäure einen bei 76° C. siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel: $C_{12}H_{14}$.

Bei der Destillation mit Kalk erhält man eine aromatisch riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit, das Suberon, $C_{28}H_{24}O_4$ (?); es ist wahrscheinlich das Keton der Suberinsäure, wofür auch seine Bildungsweise spricht.

Von den Salzen der Korksäure kennt man nur die neutralen. Beim Erhitzen werden sie zersetzt. Aus ihren Lösungen wird durch Säuren Korksäure abgeschieden. Die Alkalisalze sind sehr löslich und schwer krystallisirbar. Die mit schweren Metallen sind unlösliche Niederschläge. Auch der Methyl- und Aethyläther sind dargestellt.

Sebacyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{16}O_4$	$C_{20}\overset{\shortparallel}{H}_{16}O_4\}$

Dieses höchste Radical der Reihe ist anzunehmen in der

Sebacylsäure.

Syn. Fettsäure, Brenzölsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{16}O_4.O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_{20}\overset{\shortparallel}{H}_{16}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Sebacylsäure.

Weisse Blättchen oder Nadeln, bei 127° C. schmelzend, und in höherer Temperatur sublimirend. In Alkohol und Aether ist sie leicht, ebenso in kochendem Wasser, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Wird durch kochende Salpetersäure zersetzt, wobei sie unter anderem Bernsteinsäure liefert.

Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte. Bei der Einwirkung von überschüssigem Kalk liefert sie neben verschiedenen Aldehyden der fetten Säuren und flüssigen Kohlenwasserstoffen einen festen bei 55° C. schmelzenden: das Sebacin: $C_{20}H_{18}$.

Die Sebacylsäure bildet Salze, von welchen nur die neutralen gekannt sind. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

Bildung. Die Sebacylsäure ist ein Product der trocknen Destillation der Oelsäure und des Oleins, neben Capron- und Caprylsäure und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Sie entsteht ferner bei der Behandlung der Ricinölsäure mit Kalihydrat, und ist wahrscheinlich identisch mit der aus dem Jalappenharze erhaltenen Ipomsäure.

Ipomsäure.

Am besten stellt man sie dar aus dem Rückstande von der Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat. Derselbe wird mit Wasser ausgezogen, und die Lösung durch Salz- oder Schwefelsäure zersetzt.

Da sie nur aus ölsäurehaltigen Fetten entsteht, so ist ihre Bildung aus Fetten ein Beweis dafür, dass letztere Oelsäure enthalten.

Sebamid und Sebaminsäure.

Auch ein Sebamid $\left.\begin{matrix}C_{20}\overset{\shortparallel}{H}_{16}O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

und eine Sebaminsäure $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$

$\left.\begin{matrix}C_{20}\overset{\shortparallel}{H}_{16}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$

sind dargestellt, bieten aber kein weiteres Interesse dar. Dasselbe gilt von zwei Chlorsubstitutionsproducten: der Mono- und Bichlorsebacylsäure.

Mehratomige Alkoholradicale.

Zweite Reihe.

Zweiatomige Alkoholradicale von der allgemeinen Formel:

$$\overset{\shortparallel}{C_n H_{n-2}}$$

Die entsprechenden Säureradicale sind nicht bekannt.
Hierher gehören:

Acetylen	$\overset{\shortparallel}{C_4 H_2}$
Allylen	$\overset{\shortparallel}{C_6 H_4}$
Crotonylen	$\overset{\shortparallel}{C_8 H_6}$
Valerylen	$\overset{\shortparallel}{C_{10} H_8}$

Allgemeine Betrachtungen.

Diese zweiatomigen Alkoholradicale sind im isolirten Zustande gekannt, aber ihre Verbindungen noch sehr wenig studirt. Sie entstehen aus den zweiatomigen Alkoholradicalen der vorigen Reihe durch eine sehr einfache Reaction.

Die Bromverbindungen dieser Radicale verlieren nämlich unter gewissen Umständen 1 Aeq. Br u. 1 Aeq. H, die als Bromwasserstoff fortgehen:

$$C_n H_n Br_2 = C_n H_{n-1} Br + HBr$$

und unter anderen Umständen 2 Aeq. H und 2 Aeq. Br, wobei sie sich in die in Frage stehenden zweiatomigen Radicale verwandeln:

$$C_n H_n Br_2 = C_n H_{n-2} + 2 BrH$$

Sie bilden sich aber auch noch auf mehrfache andere Weise. Von Derivaten dieser Radicale sind gerade diejenigen noch nicht dargestellt, welche sie als Alkoholradicale vollständig legitimiren würden. Es fehlen die Alkohole, die Aether, die Aldehyde und die Säuren. Sie werden daher hier nur ganz kurz abgehandelt.

Acetylen: $\overset{\shortparallel}{C_4H_2}\}$

Acetylen.

Farbloses, widrig riechendes Gas von 0,92 specif. Gew., nicht coërcibel, ziemlich löslich in Wasser, entzündet mit leuchtender russender Flamme brennend. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wird es unter Abscheidung eines rothen Niederschlages aufgenommen, der beim Erwärmen auf 120° C. explodirt, und, mit Salzsäure übergossen, reines Acetylengas entwickelt. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, beim Erwärmen explodirenden Niederschlag.

Mit Chlor gemischt und dem Lichte ausgesetzt, explodirt es unter Abscheidung von Kohle; unter gewissen Bedingungen aber vereinigt es sich damit zu einer öligen Flüssigkeit $\overset{\shortparallel}{C_4}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$. Auch mit Brom verbindet es sich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Acetylen auf unter Bildung von Acetylenschwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert. Wird die Acetylenschwefelsäure mit Wasser gekocht, so destillirt eine flüchtige Flüssigkeit von reizendem Geruch; durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Acetylen in Aethylen über: $C_4H_2 + 2H = C_4H_4$.

Bildung.

Die Bildungsweisen des Acetylens sind mannigfache. Acetylen bildet sich, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Methylhydrür, Aethylen, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden und wenn Kohlenstoffcalcium mit Wasser zusammengebracht wird. Man erhält es ferner bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromür, $C_4H_4Br_2$, oder auch auf Monobromäthylenbromür, $C_4\widehat{H_3Br}, Br_2$.

Acetylen bildet sich auch, wenn man kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas schlagen lässt.

Kann direct aus Kohle und Wasserstoffgas dargestellt werden.

Ganz besonders interessant aber als bisher einziges derartiges Beispiel ist die directe Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoffgas. Man erhält nämlich Acetylen, wenn der elektrische Flammenbogen aus Gaskohlespitzen im Wasserstoffgase erzeugt wird. Im Leuchtgas sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

Allylen: $\overset{\shortparallel}{C_6H_4}\}$

Allylen.

Farbloses Gas von unangenehmem Geruch, brennt mit russender Flamme, erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben Niederschlag, der beim Erhitzen detonirt, und mit Salzsäure behandelt reines Allylen entwickelt. Mit Quecksilberoxydulsalzen giebt das Allylen einen grauen, mit Silberoxydsalzen einen weissen Niederschlag; letzterer explodirt beim Erhitzen mit röthlicher Flamme.

Das Allylen verbindet sich mit Brom etc.

Man erhält es durch Einwirkung von Natriumäthylat auf einfach gebromtes Propylen: $C_6\widehat{H_5Br}$.

Crotonylen: $C_8''H_6\}$

Unter + 15°C. bewegliche Flüssigkeit, bei + 18°C. siedend und sich in ein farbloses Gas von stark lauchartigem Geruch verwandelnd. Verbindet sich mit 2 Aeq. Brom zu einer flüssigen bei 148°C. siedenden Flüssigkeit.

Crotonylen

Wird in analoger Weise wie das Allylen durch Behandlung von einfach gebromtem Butylen: $C_8\widehat{H_7Br}$, mit Natriumäthylat dargestellt.

Valerylen: $C_{10}''H_8\}$

Sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, wenig löslich darin, von durchdringend lauchartigem Geruch und bei + 44° bis + 46°C. siedend. Wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nicht absorbirt, und verbindet sich unter starker Erhitzung mit Brom zu Valerylenbromür $\left.\begin{matrix} C_{10}''H_8 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}$ welches sich bei der Destillation zum Theil zersetzt.

Valerylen

Man erhält das Valerylen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf einfach gebromtes Amylen: $C_{10}\widehat{H_9Br}$.

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Dritte Reihe.

Dreiatomige Radicale von der allgemeinen Formel:

Alkoholradicale:	Säureradicale:
$\overset{'''}{C_n H_{n-1}}$	$C_n \overset{'''}{H_{n-3}} O_2$

Allgemeine Betrachtungen.

Es wurde bereits S. 271 erwähnt, dass die Radicale von der allgemeinen Formel $C_n H_{n-1}$ unter Umständen einatomig, unter Umständen aber wieder dreiatomig erscheinen, d. h. dass sie bald 1 und bald 3 Aequivalenten H äquivalent sind.

So kann man die Atomgruppe $C_4 H_3$: Vinyl, ein- und dreiatomig annehmen.

Einatomig erscheint sie z. B. in dem Vinylamin $\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_4 H_3} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$,

im Triäthylvinylphosphoniumbromür $\left.\begin{matrix} (\overset{'}{C_4 H_5})_3 \\ \overset{'}{C_4 H_3} \\ Br \end{matrix}\right\} P$

ferner im Aldehyd, wenn wir dasselbe als das Oxydhydrat des Vinyls betrachten, und es $\left.\begin{matrix} \overset{'}{C_4 H_3} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ schreiben. — Dreiatomig aber erscheint sie im Acetonitril $\overset{'''}{C_4 H_3}\} N$ und in der Knallsäure: Nitroacetonitril $\overset{'''}{C_4 H_2 . NO_4}\} N$, im Acetonylamin $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_4 H_3} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ und in anderen Fällen mehr.

Ebenso kann das Chloroform nach gewissen Reactionen als das Chlorid des dreiatomigen Radicals Formonyl C_2H als $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_2}H\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ betrachtet werden.

Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe C_6H_5. Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradical dar von dem unzweifelhaftesten Charakter eines solchen, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn man Jodallyl $\left.\begin{matrix}C_6\overset{\prime}{H_5}\\ J\end{matrix}\right\}$ mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich dabei in Krystallen aus, während 3 Aeq. Brom mit der Atomgruppe C_6H_5 in Verbindung treten, und dieselbe dadurch dreiatomig wird: $\left.\begin{matrix}C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_5}\\ Br_3\end{matrix}\right\}$. In der That können wir das Brom in dieser Verbindung, welche wir Glycerylbromür nennen wollen, durch andere Elemente und Radicale ersetzen, wir können die Atomgruppe C_6H_5 in andere Verbindungen einführen, und zwar tritt für je 3 Aequivalente des austretenden Elements oder Radicals 1 Aequivalent C_6H_5 ein. Diese Atomgruppe erscheint daher hier dreiatomig. Sie ist das Radical Glyceryl: $\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5$.

Diese Uebergänge machen nachstehende Formelgleichungen anschaulich:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_6}H_5\\ J\end{matrix}\right\} + 3\,Br = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\} + J$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\ Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\ Ag_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\ \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}Ag_3\\ Br_3\end{matrix}\right\}$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\ \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}Ba_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{\prime}{H_3}O_2)_3\\ Ba_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Vergl. S. 48.

Allgemein ausgedrückt kann man sagen, dass die einatomigen Alkoholradicale von der Formel $\overset{\prime}{C_n}H_{n+1}$ durch Verlust von 1 H in zweiatomige, und durch Verlust von 2 H in bald ein- und bald dreiatomige Radicale übergehen können.

Die zweiatomigen Radicale von der Formel $\overset{\prime\prime}{C_n}H_n$ haben wir aber als Alkoholradicale kennen gelernt, und es fragt sich nun zunächst, ob auch die dreiatomigen von der Formel C_nH_{n-1} als Alkoholradicale anzusprechen seien.

Diese Frage ist ganz allgemein vorläufig deshalb nicht entscheidend zu beantworten, weil diese dreiatomigen Radicale bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt sind, und die Verbindungen, die man davon annehmen kann, häufig auch in anderer Weise aufgefasst werden können.

Das Glyceryl aber erscheint ganz unzweifelhaft als ein wohlcharakterisirtes dreiatomiges Alkoholradical, von welchem zahlreiche Derivate, der Alkohol, zusammengesetzte Aetherarten, Haloïdäther, Sulfüre und Sulfhydrate u. s. w., dargestellt sind, und welches sich überhaupt in seinem Verhalten an die zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe $C_n^{\prime} H_n$ in den meisten Beziehungen sehr nahe anschliesst. Dem Alkohol des Glyceryls, dem Glycerin, entspricht auch eine Säure, welche zu ihm im selben Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} - 2H + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

$$\underset{\text{Glycerylalkohol}}{C_6H_8O_6} - 2H + 2O = \underset{\text{Glycerinsäure}}{C_6H_6O_8}$$

Während dagegen jene Säure, die sich zur Glycerinsäure verhielte, wie die Oxalsäure zur Glycolsäure, noch unbekannt ist.

Der Glycerylalkohol steht zu den zwei- und einatomigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:

Propylalkohol	$= C_6H_8O_2$	Propionsäure	$= C_6H_6O_4$
Propylenalkohol	$= C_6H_8O_4$	Milchsäure	$= C_6H_6O_6$
Glycerylalkohol	$= C_6H_8O_6$	Glycerinsäure	$= C_6H_6O_8$

Man sieht, dass durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Glycerylalkohol in Propylenalkohol und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction in einander übergeführt werden könnten. In der That kann man den Glycerylalkohol in den Propylenalkohol, und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Alles was im Uebrigen von den zweiatomigen Alkoholen und ihren Derivaten im Allgemeinen S. 351 u. ff. gesagt wurde, gilt auch von den dreiatomigen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur die Derivate noch zahlreicher werden, wie bei den zweiatomigen Radicalen.

Glyceryl.

Syn. Lipyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_5	$\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\}$

Radical des Glycerins und der Glyceride.

Glycerin.

Syn. Glycerylalkohol, Glyceryloxydhydrat, Lipyloxydhydrat, Oelsüss.

Empirisch: $C_6H_8O_6$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Glycerin. Farblose, syrupdicke, nicht krystallisirbare, geruchlose Flüssigkeit von deutlich süssem Geschmack. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Das specif. Gewicht wurde 1,97 gefunden. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es zum Theil unzersetzt, während ein anderer in mehrere Producte zersetzt wird, worunter Acrylaldehyd (Acroleïn), Acrylsäure und Essigsäure. Das Glycerin löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf, auch einige Salze, wie z. B. Kupfervitriol, löst es. Mit Hefe bei mittlerer Temperatur längere Zeit in Berührung, verwandelt sich das Glycerin in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorgang, der einfach in der Abtrennung der Elemente des Wassers beruht:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} = \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4} + 2\,HO$$

Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} + 2\,KO = \underbrace{\underset{\text{Essigsaures}}{KO, C_4H_3O_3} + \underset{\text{Ameisensaures}}{KO, C_2HO_3}}_{\text{Kali}} + 4\,H$$

In Berührung mit Platinschwarz und durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Glycerin unter Verlust von 2 H und Aufnahme von 2 O in Glycerinsäure über. Activer Sauerstoff verwandelt es in alkalischer Lösung in Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure. Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure liefert es Acrylaldehyd (Acroleïn). Vermischt man es mit Jodphosphor, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entweicht Propylengas, und Allyljodür destillirt über.

Erhitzt man es dagegen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so erhält man Propyljodür. Hierbei bildet sich wahrscheinlich zuerst Propylalkohol und aus diesem durch secundäre Einwirkung des Jodwasserstoffs Propyljodür:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} + 4\,HJ = \underset{\text{Propylalkohol}}{C_6H_8O_2} + 4\,HO + 4\,J$$

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{C_6H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Propyljodür}}{C_6H_7J} + 2\,HO$$

Mit Säuren vereinigt es sich zu den Glyceriden, die alsbald näher besprochen werden sollen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist als solches in einigen Fetten nachgewiesen (in altem Palmöl), und findet sich

unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers, sonach auch im Weine in geringer Menge. Gewöhnlich ist aber in den Fetten kein Glycerin als solches enthalten, sondern die zusammengesetzten Aether desselben, die bei der Behandlung der Fette mit Basen: Kali oder Bleioxyd, oder auch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Weise zersetzt werden, dass dabei die Säuren einerseits und andererseits Glycerin auftreten, ein Vorgang, der, wie wir weiter unten des Näheren auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten.

Das Glycerin ist ein Verseifungsproduct der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung nebenher gewonnen.

Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit fein zerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässerige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und dampft die Glycerin haltende Lösung bis zur Syrupconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsaurem Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

Künstliche Darstellung desselben.

Von hohem Interesse ist seine künstliche Darstellung, da sie auf seine Constitution ein helles Licht wirft. Wir haben auf diese künstliche Darstellung bereits S. 48 und S. 463 Bezug genommen. Die Theorie derselben ist folgende:

I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei ersteres unter Abscheidung von Jod in die Bromverbindung des dreiatomig gewordenen Radicals C_6H_5, Glyceryl, übergeht:

$$\underset{\text{Allyljodür}}{\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_6H_5}\\J\end{matrix}\right\}} + 3\,Br = \underset{\text{Glycerylbromür}}{\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6H_5}\\Br_3\end{matrix}\right\}} + J$$

II. Man behandelt das Glycerylbromür mit essigsaurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden:

$$\underset{\text{1 Aeq. Glycerylbromür}}{\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6H_5}\\Br_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{3 Aeq. essigsaures Silber}}{\left.\begin{matrix}(\overset{I}{C_4H_3O_2})_3\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_6} = \underset{\text{3 Aeq. Bromsilber}}{\left.\begin{matrix}Ag_3\\Br_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{1 Aeq. Essigsäureglycerid}}{\left.\begin{matrix}(\overset{I}{C_4H_3O_2})_3\\\overset{III}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}O_6}$$

III. Man behandelt das Essigsäure-Glycerid mit Aetzbaryt, wobei essigsaurer Baryt einerseits und Glycerin andererseits entsteht:

$$\underset{\text{1 Aeq. Essigsäureglycerid}}{\left.\begin{matrix}(\overset{I}{C_4H_3O_2})_3\\\overset{III}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}O_6} + \underset{\text{3 Aeq. Baryt}}{\left.\begin{matrix}Ba_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6} = \underset{\text{3 Aeq. essigsaurer Baryt}}{\left.\begin{matrix}(\overset{I}{C_4H_3O_2})_3\\Ba_3\end{matrix}\right\}O_6} + \underset{\text{1 Aeq. Glycerin}}{\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}$$

Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet, und wird deshalb in den Handel gebracht. In der Medicin benutzt man es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, oder innerlich als Lösungsmittel für

manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin auch zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate.

Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Zusammengesetzte Aether des Glyceryls.

Glyceride.

Glyceride.

Analogie ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise mit den zusammengesetzten Aethern.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so verbindet sich die Säure, so kann man im Sinne der Radicaltheorie sagen, mit Aethyloxyd, und Wasser wird abgeschieden, oder nach der Typentheorie ausgedrückt, der typische Wasserstoff des Alkohols wird durch das betreffende Säureradical substituirt. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{I}{C_4}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{I}{C_4}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Alkohol — Essigsäure — Essigäther — Wasser

Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass eben der Zweiatomigkeit derselben wegen 2 Aeq. typischen Wasserstoffs vorhanden sind, die durch Säureradicale ersetzt werden können. Z. B.:

I.

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4\overset{I}{H_3}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenalkohol — Essigsäure — einfach essigsaurer Aethylenäther — Wasser

II.

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{I}{H_3}O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Aethylenalkohol — 2 Aeq. Essigsäure — zweifach essigsaurer Aethylenäther — Wasser

Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den dreiatomigen Alkoholen.

Triglyceride.

1. Werden alle drei typischen Wasserstoffäquivalente des Glycerins durch Säureradicale ersetzt, so entstehen die **neutralen Glyceride** unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{I}{H_3}O_2)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Glycerin — 3 Aeq. Essigsäure — Essigsäure-Triglycerid — Wasser

Diglyceride.

2. Werden nur zwei typische Wasserstoffäquivalente des Glycerins durch 2 Aequivalente Säureradicale ersetzt, so entstehen die **Diglyceride** unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}(C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ (C_4\overset{'}{H_3}O_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Glycerin — 2 Aeq. Essigsäure — Essigsäure-Diglycerid — Wasser

3. Es wird nur 1 Aeq. typischen Wasserstoffs des Glycerins durch ein Säureradical ersetzt, wodurch unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser die Monoglyceride entstehen:

Monoglyceride.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}C_4\overset{'}{H_3}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ C_4\overset{'}{H_3}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycerin — Essigsäure — Essigsäure-Monoglycerid — Wasser

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche dreibasische Säuren bilden können.

Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glycerins drei Reihen solcher zusammengesetzten Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Wir unterscheiden demnach:

1. Monoglyceride. Ein Aequivalent der Säure verbindet sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.
2. Diglyceride. Zwei Aequivalente der Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.
3. Triglyceride. Drei Aequivalente der Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser.

Bezeichnen wir mit $\overset{'}{R}$ ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H_2.\overset{'}{R}\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H.\overset{'}{R}_2\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ \overset{'}{R}_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Glycerin — Monoglycerid — Diglycerid — Triglycerid

Verhalten der Glyceride.

Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.

Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. So wie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

$$\left.\begin{matrix}C_4\overset{'}{H_3}O_2\\ C_4\overset{'}{H_5}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4\overset{'}{H_3}O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigäther — Kalihydrat — Essigsaures Kali — Alkohol

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ (C_4\overset{'}{H_3}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}K_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\ K_3\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Essigsäure-Glycerid — Kalihydrat — 3 Aeq. Essigsaures Kali — Glycerin

Diese Zerlegung der Glyceride in Säure und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Ihre Zerlegung durc Alkalien ist das, w man Verseifung, ihre Zerlegung dur Bleioxyd das, was man Pflasterbildun nennt.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acroleïn, auch durch Einwirkung der Luft und noch rascher des activen Sauerstoffs findet eine Zerlegung derselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig das Glycerin in Ameisensäure und Propionsäure zerlegt wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Planzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe $C_nH_nO_4$, und der Oelsäure darstellen.

Sie sind die wesentl lichen Bestandtheil der Fette.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Von zusammengesetzten Aethern des Glyceryls mit anorganischen Säuren sind nur das Salpetersäureglycerid und zwei weiter unten zu beschreibende Aethersäuren bekannt:

$$\text{Salpetersäuretriglycerid (Nitroglycerin)} \quad \left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6H_5}\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Nitroglycerin (Trinitrin).

Blassgelbes, öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süssem, gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen heftig explodirend. Alkalien zerlegen es in Salpetersäure und Glycerin, auch durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wird daraus Glycerin regenerirt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten.

Das Nitroglycerin wurde, wie der Name andeutet, früher für ein Substitutionsproduct, für einen Nitrokörper gehalten. Sein chemisches Verhalten entspricht dieser Auffassung nicht.

Triacetin.

Essigsäure-Triglycerid, Tri-essigsäure-Glyceryläther, Triacetin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ (C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$

In Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif. Gew. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Diacetin.

Essigsäure-Diglycerid, Diessigsäure-Glyceryläther, Diacetin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H\,.\,(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$

Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei — 40°C. erstarrende Flüssigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf 200°C.

Monacetin.

Essigsäure-Monoglycerid, Monessigsäure-Glyceryläther, Monacetin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H_2\,.\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_6$

Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 100° C.

Tributyrin.

Buttersäure-Triglycerid, Tributtersäure-Glyceryläther, Tributyrin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ (C_8H_7O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$

Neutrale, ölartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Dibutyrin und Monobutyrin.

Dibutyrin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H\,.\,(C_8H_7O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$ u. Monobutyrin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H_2\,.\,C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_6$ verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.

Monovalerin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H_2\,.\,C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_6$ Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Divalerin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ H\,.\,(C_{10}H_9O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$ Unangenehm riechendes, bitter schmeckendes Oel, bei — 40° C. butterartig.

Trivalerin $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ (C_{10}H_9O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ Aehnlich der obigen Verbindung. Kömmt im Delphinöl vor.

Palmitinsäure-Triglycerid Tripalmitin (Palmitin). $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5} \\ (C_{32}H_{31}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$

Tripalmitin

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether.

ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette, und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten.

Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter 0° C. abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Oleïn gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgepresste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet, und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei 36° C. schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether um.

Monopalmitin und Dipalmitin.

Monopalmitin $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5 \\ H_2 . C_{32}H_{31}O_2\end{matrix}\right\}O_6$

und

Dipalmitin $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5 \\ H . (C_{32}H_{31}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens die eine oder die andere Verbindung.

Stearinsäure-Triglycerid
Tristearin (Stearin) $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5 \\ (C_{36}H_{35}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$

Tristearin.

Farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen, und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in Wasser, und wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Oleïn auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

Monostearin $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5 \\ H_2 . C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right\}O_6$

und

Distearin $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}H_5 \\ H . (C_{36}H_{35}O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$

der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glyceryl drei Glyceride, nämlich:

Monoleïn $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ H_2 . C_{36}H_{33}O_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Dioleïn $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ H . (C_{36}H_{33}O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Trioleïn $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ (C_{36}H_{33}O_2)_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Trioleïn ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das Trioleïn, Oelsäure-Triglycerid, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Oleïn genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet. Leitet man in Oleïn salpetrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über: das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. Seite 284).

Man erhält das Trioleïn, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkältet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt, und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab, und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Oleïn rein.

Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradicale ersetzt ist.

Man hat versucht, den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch Alkoholradicale und mehratomige Säureradicale zu substituiren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ Monäthylglycerin (Monäthylin)

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ (C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_6$ Diäthylglycerin (Diäthylin)

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$ Triäthylglycerin (Triäthylin)

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_6$ Succinin

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_8\overset{\prime\prime}{H_4}O_4 \end{matrix}\right\} O_6$ Benzosuccinin

$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_6}H_5 \\ C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{H_5}O_8 \end{matrix}\right\} O_6$ Citrin

Aethersäuren des Glycerins.

Aethersäuren des Glyceryls. Von solchen sind nur zwei bekannt und zwar mit anorganischen Säuren: die Glycerinschwefelsäure und die Glycerinphosphorsäure.

Glycerinschwefelsäure $\left.\begin{array}{r} H_2 \\ \overset{\text{III}}{C_6}H_5 \\ \overset{\text{II}}{S_2}O_4 \\ H \end{array}\right\} O_8$

Glycerinschwefelsäure.

Farb- und geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht und selbst im luftverdünnten Raume in Glycerin und Schwefelsäure zerfallend.

Starke Säure, die kohlensauren Salze zersetzend und mit Metallen die glycerinschwefelsauren Salze bildend. Sie enthalten 1 Aeq. Metall, die Säure ist mithin einbasisch. Die Salze sind alle in Wasser löslich und leicht zersetzbar. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt, und bringt den glycerinschwefelsauren Kalk zur Krystallisation. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kalksalz durch Oxalsäure zerlegt.

Glycerinphosphorsäure $\left.\begin{array}{r} H_2 \\ \overset{\text{III}}{C_6}H_5 \\ \overset{\text{III}}{P}O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_{10}$

Glycerinphosphorsäure.

Zähe, syrupartige Masse von sehr saurem Geschmack. Schon in gelinder Wärme zerfällt sie in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 Aeq. Metall krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kaltgesättigten Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen herausfällt.

Die Glycerinphosphorsäure kommt im Eigelb, im Gehirn und in der Galle vor, jedoch nicht als solche, sondern in einer noch nicht genügend studirten Verbindung: dem Lecithin, welches wahrscheinlich Glycerinphosphorsäure ist, in welcher der durch Metalle nicht vertretbare typische Wasserstoff durch die Radicale von Fettsäuren (Stearinsäure, Oelsäure etc.) vertreten ist.

Künstlich wird sie durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin erhalten.

Natürlich vorkommende Fette.

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reine einfache organische Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden, und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und anderer ge-

wissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe $C_n H_n O_4$. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

[Allg]emeiner [Cha]rakter.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar, und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge, und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt, und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf, und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht-flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an, und geben bei der trocknen Destillation Acrylaldehyd (Acroleïn) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit sogenannten ätherischen Oelen mischbar.

[Vor]kom-[men].

Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es giebt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und, mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn.) In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

Darstellung. Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmem Wasser wiederholt, lässt absetzen, und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Darstellung

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Anwendung der Fette.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

A. Pflanzenfette.

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen.

Cacaobutter.

Gelblich-weisse, talgartige Masse, härter als Hammelstalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae*, aus den Samen von *Myristica moschata* gewonnen.

Muskatbutter.

Von talgartiger Consistenz, bräunlicher oder röthlich-gelber Farbe, angenehmem Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri*, aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen.

Lorbeeröl.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl, aus den grünen Schalen von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* erhalten.

Palmöl.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff; wenn alt, auch freies Glycerin. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg, Cocosnussbutter. Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Cocustalg.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäureglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Galambutter, Mahwabutter (von *Bassia butyracea* und *longifolia*), die Carapabutter (von *Carapa Guineensis*), der Pineytalg (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele des Pflanzenreichs.

Fette Oele.

Man theilt sie in nichttrocknende und trocknende ein.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trocknende Oele.

Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen; ihr specifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig, und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen (vergl. S. 285).

Nichttrocknende Oele.

Nichttrocknende Oele.

Baumöl.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum.* Wird aus den fast reifen Früchten des namentlich im südlichen Europa gedeihenden Olivenbaums, *Olea europaea*, durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungsmittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation, und zum Färben mit Krapproth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium.* Wird aus den Samen von *Amygdalus communis*, sowohl den süssen wie den bittern gewonnen.

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienten, und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen giebt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei — 25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung, und in der Pharmacie angewendet.

Rapsöl.

Raps- oder Räpsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleïfera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden, und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senföl, *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl aus den Nüssen von *Corylus Avellana*, das Behenöl aus den Samen von *Moringa pterygosperma*, das Farrnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl aus den Samen von *Anacardium occidentale* u. a. m.

Trocknende Oele.

Trocknende Oele.

Die wichtigeren derselben sind:

Leinöl. **Leinöl**, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten.

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleïnsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Leinölfirniss. Die **Leinölfirnisse** erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsaurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der **Buchdruckerschwärze** erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat.

Den **Glaserkitt** bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

Hanföl. **Hanföl**, *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der **Schmierseife**, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätzmilbe, dient.

Mohnöl. **Mohnöl**, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten.

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Hier und da als Speiseöl benutzt.

Nussöl. **Nussöl**, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Kerne von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend, und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet.

Crotonöl. **Crotonöl**, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt.

Bräunlichgelbes, dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden auch die Crotonsäure, von der der Geschmack und die **heftig abführende** Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.

Ricinusöl. **Ricinusöl**, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.

Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleïnsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trocknen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch die aus den Samen gepressten Oele:

Pinhönöl (*Jatropha multifida*), **Springkörneröl** (*Euphorbia Lathyris*), **Madiaöl** (*Madia sativa*), **Kürbiskernöl** (*Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

1. Feste thierische Fette.

Rindstalg. **Rindstalg**, **Unschlitt**, *Serum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.

Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa $^3/_4$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammelstalg. Hammelstalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich, und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C., und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett- oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $^1/_6$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

2. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. Eieröl. *Oleum ovorum*. Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Wird durch Auspressen der hart gekochten Eidottter dargestellt.

Klauenfett. Klauenfett. *Axungia pedum Tauri*. Wird aus frischen Ochsen- und Hammelsfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig, und wird als Schmiere für Uhren- und Maschinentheile benutzt.

Fischthran. Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist sehr gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife, und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet.

Leberthran. Leberthran. *Oleum Jecoris Aselli*. Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius*, *Gadus Morrhua*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen und Newfoundland bereitet, der weisse, durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den aufeinander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 468 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten ein- und zweiatomiger Alkohole; die Säure des Glycerids verbindet sich nämlich mit der zur Zersetzung angewandten Basis zu einem Salze, während das Hydratwasser der Basis an das Glyceryl tritt und damit Glycerin bildet. So giebt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Oleïn und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf, und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Verseifung ist Zersetzung der Fette durch Alkalien.

Die Zersetzung der Fette durch kaustische Alkalien nennt man ihre Verseifung.

Seifen sind Gemenge von Kali- oder Natronsalzen der fetten Säuren.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Pflaster, Gemenge von Bleioxydsalzen der fetten Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthalten gewesenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man Bleipflaster (*Emplastra plumbea*).

Kali- und Natronseifen.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, und um so härter, je mehr stearinsaure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natron-

salzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Bereitung der Seifen.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung die Seife durch Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, wo Marseille Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren, und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannte Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zerzetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Arten der Seifen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Hausseife.

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten.

Baumölseife.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich etwas Mohnöl setzt, und Natron.

Cocosnussölsodaseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali.

Palmölseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen.

Schmierseifen.

Schmierseifen. Gallertartige, aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus.* Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend.

Medicinische Seife.

Guajakseife. *Sapo guajacinus.* Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlichbraune, spröde Masse.

Guajakseife.

Jalappenseife. *Sapo jalappinus.* Aus Jalappenharz wie die obige bereitet.

Jalappenseife.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis.* Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt.

Grüne Schmierseife.

Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

Opodeldoc.

Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschütteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Liminentum volatile.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende und wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt, und andererseits giebt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

Pflaster.

Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet, und daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. keine Pflaster im chemischen Sinne.

Bleiglättepflaster.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur, dass dabei das Glycerin zuerst angegriffen, und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, und dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

Ranzigwerden der Fette.

Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Haloïdäther des Glyceryls.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 2, 4 und 6 Aeq. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als die Haloïdäther des Glyceryls, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen (Chlorhydrine).

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:

$$C_6H_8O_6 + HCl = C_6H_7Cl\,O_4 + 2\,HO$$
Glycerin — Chlorhydrin

$$C_6H_8O_6 + 2\,HCl = C_6H_6Cl_2O_2 + 4\,HO$$
Glycerin — Dichlorhydrin

$$C_6H_8O_6 + 3\,HCl = C_6H_5Cl_3 + 6\,HO$$
Glycerin — Trichlorhydrin

Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nicht ganz so auffassen. Am einfachsten lassen sie sich noch typisch mit der Zugrundelegung der gemischten Typen deuten.

Glycerylchlorür.

Syn. Trichlorhydrin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_5, Cl_3	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$

Glycerylchlorür.

Bei 155° C. siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser geht es in Glycerin über.

Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin erhalten.

Glycerylbromür.

Syn. Tribromhydrin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_6H_5, Br_3	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ Br_3\end{matrix}\right\}$

Glycerylbromür.

Schwere, schwach rauchende, ölige Flüssigkeit, welche von Wasser langsam zersetzt wird. Siedet bei 175° bis 180° C. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser liefert es ebenso wie die obige Verbindung Glycerin.

Wird am leichtesten durch Behandlung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin mit Bromphosphor dargestellt.

Behandelt man Allyljodür mit Brom, so erhält man eine dem Glycerylbromür isomere Flüssigkeit (Allyltribromid), welche sich aber mit essigsaurem Silber in eine wirkliche Glycerylverbindung, in Essigsäure-Triglycerid, umsetzt. Es beruht hierauf die künstliche Darstellung des Glycerins (vergl. S. 466).

Glyceryloxychlorür.

Syn. Glycerylchlorhydrin. Einfach salzsaurer Glyceryläther.

Empirische Formel: $C_6H_7ClO_4$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} H_2 \\ \overset{III}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Glyceryloxychlorür.

Neutrale, bei 227° C. siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Auch in Alkohol und Aether löslich.

Man erhält diese Verbindung durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Schütteln mit Aether.

Glyceryloxychlorid.

Syn. Glyceryldichlorhydrin. Zweifach salzsaurer Glyceryläther.

Empirische Formel: $C_6H_6Cl_2O_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{III}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ $\qquad$ $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Typus

Glyceryloxychlorid.

Oelartige, bei 178° C. siedende Flüssigkeit.

Man erhält diese Verbindung auf mehrfache Weise: beim Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und rauchender Salzsäure durch längere Zeit auf 100° C., bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, und bei der Behandlung des letzteren mit Chlorschwefel.

Brom- und Jodhydrine.

Aehnliche Verbindungen geben Brom- und Jodwasserstoffsäure (**Brom- und Jodhydrine**). Die Bromhydrine erhält man durch Behandlung des Glycerins mit Bromphosphor.

Gemischte Chlorhydrine.

Es sind endlich noch Verbindungen dargestellt, in welchen der Wasserstoff der Chlorhydrine durch Radicale organischer Säuren, und das Chlor zum Theil durch Brom ersetzt ist, z. B.:

$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{I}{C_4}H_3O_2 \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Acetoglyceryloxychlorür

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_3O_2 \\ \overset{I}{C_4}H_3O_2 \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Diacetoglyceryloxychlorür

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_3O_2 \\ \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}O_2$ Acetoglyceryloxychlorid

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_3O_2 \\ \overset{III}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}\right\}$ Acetoglyceryloxychlorbromid

Monäthyl- und Diäthylglycerin (vergl. S. 472) liefern bei der Behandlung mit Phosphorchlorid Chlorhydrine, in welchen der typische Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist. Auch Chlorhydrine mit anderen Alkoholradicalen sind dargestellt:

$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4}H_5 \\ \overset{I}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Diäthylchlorhydrin

$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{I}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Aethylchlorhydrin

$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{I}{C_{10}}H_{11} \end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix} \overset{III}{C_6}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Amylchlorhydrin

Glycidverbindungen.

Glycidverbindungen.

Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Umständen Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure und gehen dadurch in eigenthümliche ätherartige Verbindungen über, die den Namen **Glycide** oder **Glycidäther** führen. Z. B.:

$$C_6H_6Cl_2O_2 + KO,HO = KCl + 2HO + C_6H_5ClO_2$$
Dichlorhydrin — Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin)

$$C_6H_6Br_2O_2 + KO,HO = KBr + 2HO + C_6H_5BrO_2$$
Bromwasserstoffsaurer Glycidäther (Epibromhydrin)

$$C_6H_7ClO_4 - 2HO = C_6H_5ClO_2$$
Chlorhydrin — Salzsaurer Glycidäther

$$C_{10}H_{11}ClO_4 + KO,HO = KCl + 2HO + C_{10}H_{10}O_4$$
Aethylchlorhydrin — Aethylglycid

$$C_6H_5Cl_3 - HCl = C_6H_4Cl_2$$
Glycerylchlorür — Zweifach salzsaurer Glycidäther

Sämmtliche Glycide besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich direct mit Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zu vereinigen, und dadurch wieder in die ursprünglichen Glycerylverbindungen überzugehen.

Verschiedene Ansichten über ihre Constitution.

Ueber die rationelle Formel, d. h. über die Constitution der Glycidverbindungen ist noch keine Uebereinstimmung erzielt. Nach der einen Ansicht betrachtet man sie als **Glycerylverbindungen**, die sich von dem Typus Wasser: secundäre Form $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ in der Weise ableiten, dass 3 Aeq. H des Typus durch Glyceryl ersetzt sind. Das noch nicht als solches dargestellte **Glycid** $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_4$ wäre demnach ein zweiatomiger Alkohol mit nur 1 Aeq. ersetzbaren Wasserstoff. Es stände das Glycid zum Glycerin genau im selben Verhältnisse, wie die Metaphosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{PO_2}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{PO_2}\\H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\H\end{matrix}\right\}O_4$$
Dreibasische Phosphorsäure — Metaphosphorsäure — Glycerin — Glycid

Die Derivate des Glycids entstehen dann entweder durch Vertretung des typischen Wasserstoffs durch Radicale, oder durch Ersetzung von HO_2 durch Chlor oder Brom, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ \end{matrix}\right|\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ \end{matrix}\right|\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$$
Aethylglycid — Salzsaurer Glycidäther — Bromwasserstoffsaurer Glycidäther

Die salzsauren und bromwasserstoffsauren Glycidäther leiten sich dann vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$ ab, und erhalten demgemäss die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\Br\end{matrix}\right\}O_2$$
Salzsaurer Glycidäther — Bromwasserstoffsaurer Glycidäther

Der zweifach salzsaure Glycidäther kann nicht mehr als Glycerylverbindung gedeutet werden. Er erscheint als das Chlorür eines zweiatomigen Radicals $\overset{\prime\prime}{C_6H_4}$: Allylen, oder ein isomeres.

Nach einer anderen Anschauung werden in der That die Glycidverbindungen von dem für sich noch nicht dargestellten zweiatomigen Alkohol $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_6H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ abgeleitet.

Wir geben der ersteren Ansicht den Vorzug. Die wichtigeren Glycidverbindungen sind:

Aethylglycid.

Aethylglycid $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ \overset{\prime}{C_4H_5}\end{matrix}\right\}O_4$. Bei 126° bis 130° C. siedende Flüssigkeit.

Beim Erhitzen von salzsaurem Glycid mit Alkohol erhält man Aethylchlorhydrin und dieses liefert mit Kali destillirt Aethylglycid.

Salzsaurer Glycidäther.

Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin) $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ Cl\end{matrix}\right\}O_2$. Leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Siedet bei 118° C. Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich in Chlorhydrin: $C_6H_5ClO_2 + 2HO = C_6H_7ClO_4$; mit Salzsäure erhitzt, giebt es Dichlorhydrin: $C_6H_5ClO_2 + HCl = C_6H_6Cl_2O_2$. Phosphorchlorid verwandelt es in Glycerylchlorür.

Wird am leichtesten durch Destillation von Dichlorhydrin mit concentrirter Kalilauge erhalten.

Bromwasserstoffsaurer Glycidäther.

Bromwasserstoffsaurer Glycidäther (Epibromhydrin) $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ Br\end{matrix}\right\}O_2$. Bei 128° C. siedende Flüssigkeit. Wird in analoger Weise wie die Chlorverbindung dargestellt.

Jodwasserstoffsaurer Glycidäther.

Jodwasserstoffsaurer Glycidäther $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ J\end{matrix}\right\}O_2$. Bei 160° C. siedende Flüssigkeit. Wird durch Erhitzen von salzsaurem Glycidäther mit Jodkalium auf 100° C. erhalten.

Schwefelverbindungen des Glyceryls.

Glyceryltrisulfhydrat.

Syn. Glycerinmercaptan. Trisulfhydrin.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_5S_3, 3HS$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}S_6$

Glycerinmercaptan.

Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallsalzen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in welchen die 3 Aeq. typischen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt sind.

Ihre allgemeine Formel ist demnach $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\M_3\end{matrix}\right\}S_6$. Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Glycerinmercaptan in schwefelhaltige nicht näher studirte Säuren verwandelt.

Man erhält das Glyceryltrisulfhydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (in alkoholischer Lösung) auf Glycerylchlorür (Trichlorhydrin):

$$C_6H_5, Cl_3 + 6\,KS, HS = C_6H_5K_3S_6 + 3\,KCl + 6\,HS$$

Man zerlegt die Kaliumverbindung mit Salzsäure, und fällt mit Wasser.

Glyceryldisulfhydrat.

Syn. Disulfhydrin.

Empirische Formel: $C_6H_8S_4O_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}H\\\overset{'''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.H_2\right\}S_4$

Glyceryldisulfhydrat.

Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Aeq. Metall enthalten. Ihre allgemeine Formel ist daher $\left.H\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6H_5}\\M_2\end{matrix}\right\}S_4$.

Salpetersäure verwandelt das Glyceryldisulfhydrat in nicht näher studirte schwefelhaltige Säuren.

Man erhält das Glyceryldisulfhydrat durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat:

$$C_6H_6Cl_2O_2 + 4\,KS, HS = C_6H_6K_2S_4O_2 + 2\,KCl + 4\,HS$$

und Zersetzung der Kaliumverbindung durch Salzsäure.

Glycerylmonosulfhydrat.

Syn. Sulfhydrin.

Empirische Formel: $C_6H_8S_2O_4$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}H_2\\\overset{'''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.H\right\}S_2$

Glyceryl-monosulfhydrat.

Farblose, zähe Flüssigkeit von 1,29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist.

Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Aeq. Metall enthalten. Die allgemeine Formel dieser Mercaptide ist demnach $\left.\begin{matrix}H_2\\\overset{'''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.M\right\}S_2$

Durch Salpetersäure wird das Glycerylmonosulfhydrat in **Glycerinschweflige Säure**: $C_6H_8S_2O_{10}$ (s. unten) verwandelt.

Man erhält das Glycerylmonosulfhydrat in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat:

$$C_6H_7ClO_4 + 2\,KS,HS = C_6H_7KS_2O_4 + 2\,KCl + 2\,HS$$

Wie man aus dem Verhalten der Sulfhydrate des Glyceryls gegen Metalle ersieht, ist nur der dem Schwefelwasserstofftypus zugehörige Wasserstoff durch Metalle leicht vertretbar, mit dem Eintritt je eines Schwefelatoms wird immer auch ein Atom H durch Metalle vertretbar.

Monothioglycid.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_6S_2O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_6H_5}\\ H\end{matrix}\right\\}\begin{matrix}O_2\\ S_2\end{matrix}$

Monothioglycid.

In Aether und Wasser unlösliches, in kochendem Alkohol lösliches Oel. Die alkalische Lösung fällt viele Metallsalze.

Wird bei der Einwirkung von salzsaurem Glycidäther (Epichlorhydrin) auf Kaliumsulfhydrat erhalten.

Auch ein **Dithioglycid** $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_6H_5}\\ H\end{matrix}\right\\}S_4$ ist dargestellt. Es wird beim Erhitzen des Glyceryltrisulfhydrats auf 140° C. erhalten.

Glycerylschweflige Säure.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_8S_2O_{10}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{C_6H_5}\\ \overset{''}{S_2O_2}\\ H\end{matrix}\right\\}O_8$

Glycerylschweflige Säure.

Diese der Isäthionsäure analoge Säure bildet sich bei der Oxydation des Glycerylmonosulfhydrats mittelst Salpetersäure. Im freien Zustande ist sie eine schwach gefärbte, gummiartige Masse, die an der Luft zu einem stark sauren Syrup zerfliesst.

Ihre Salze enthalten 1 Aeq. Metall, sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und schwierig krystallisirbar.

Ammoniakderivate des Glyceryls.

Es sind bis jetzt drei Verbindungen dargestellt, aber nur sehr unvollkommen studirt, welche als Ammoniakderivate des Glyceryls angesprochen werden können, nämlich:

$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\\}N$ $H_2\\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\\}N$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_6H_5}\\ Cl\end{matrix}\right\\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{C_6H_5}\end{matrix}\right\\}N$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_6H_5}\\ Br\end{matrix}\right\\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\\}N$ $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\\}O_4$ $\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\\}$
Glyceramin	Hemichlorhydramid	Hemibromhydramid	Typus

Glyceramin.

Glyceramin wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Dibromhydrin erhalten.

Es ist eine in Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen, zum Theil zerfliesslichen Salzen, und mit Platinchlorid zu einem in orangerothen Körnern krystallisirenden Doppelsalz.

Hemichlorhydramid.

Hemichlorhydramid wird bei der Behandlung von salzsaurem Glycidäther mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei 100° C. gebildet. Weisse, gummiartige Masse.

Hemibromhydramid.

Hemibromhydramid entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin. Ebenfalls amorphe Substanz.

Beide Verbindungen sind kaum studirt.

Polyglycerinalkohole.

Polyglycerinalkohole.

So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehratomiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuhäufen, und den Polyäthylenalkoholen entsprechende Verbindungen zu erzeugen.

Bekanntlich erhält man die Polyäthylenalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, so wie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit bromwasserstoffsaurem Aethylenäther (Aethylenoxybromür).

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerylalkohol mit einfach salzsaurem Glyceryläther (Glyceryloxychlorür). Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung.

Bis jetzt sind dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_6H_5} \\ \overset{'''}{C_6H_5} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_{16} \qquad\qquad \left.\begin{matrix} \overset{'''}{C_6H_5} \\ \overset{'''}{C_6H_5} \\ \overset{'''}{C_6H_5} \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_{14}$$

Diglycerylalkohol — Triglycerylalkohol

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

Auch Aetherarten und Chlorhydrine dieser Polyglycerylalkohole sind dargestellt.

Säureradical.

Glycerinyl.

$$C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_3}O_2.$$

Das Radical der

Glycerinsäure.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_6H_6O_8$	$\left.\begin{matrix} C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_3}O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}O_6$

Die Glycerinsäure steht zum Glycerin in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} - 2H + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4}$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} - 2H + 2O = \underset{\text{Glycerinsäure}}{C_6H_6O_8}$$

Glycerinsäure.

Sie entsteht in der That aus dem Glycerin und ist die demselben entsprechende Säure.

Die Glycerinsäure stellt eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt die Glycerinsäure in Essigsäure und Ameisensäure.

Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Jodpropionsäure (vergl. S. 240).

Die Glycerinsäure ist dreiatomig, aber einbasisch. Sie liefert mit 1 Aequivalent Metall neutrale Salze, deren allgemeine Formel daher $\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_3}O_2 \\ M \end{matrix}\right\}O_6$ ist.

Die Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Das Kalksalz $\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_6\overset{\prime\prime\prime}{H_3}O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\}O_6 + 2\,aq.$ bildet kleine weisse, concentrisch gruppirte Tafeln, ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Bildung und Darstellung. Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platinmohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins).

Ausser den beschriebenen mehratomigen Alkoholen könnten noch manche bekannte Verbindungen als solche angesprochen werden; so erscheint nach gewissen Reactionen der Erythrit als vieratomiger, der Mannit als sechsatomiger Alkohol; es ist endlich sehr wahrscheinlich, dass auch die Kohlehydrate und die Glukoside mehratomige Alkohole oder Aetherarten solcher sind. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Verbindungen, die wir weiter unten besprechen werden, ins System einreihen zu können.

Dritter Abschnitt.

Mehratomige Säureradicale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradicale.

A. Zweiatomige Säureradicale.

Erste Gruppe.

Radicale von der

Allgemeinen Formel:

$C_n H_{n-10} O_2$

Es gehören hierher zwei isomere parallel laufende Reihen homologer zweiatomiger Säureradicale, von denen nachstehende mehr oder weniger genau gekannt sind:

I.		II.	
Salicyl	$C_{14} \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2$	Oxybenzoyl	$C_{14} \overset{\shortparallel}{H}_4 O_2$
Cresotyl	$C_{16} \overset{\shortparallel}{H}_6 O_2$	Oxytoluyl	$C_{16} \overset{\shortparallel}{H}_6 O_2$
Phloretyl	$C_{18} \overset{\shortparallel}{H}_8 O_2$	—	—
—	—	Oxycymoyl	$C_{20} \overset{\shortparallel}{H}_{10} O_2$
Thymotyl	$C_{22} \overset{\shortparallel}{H}_{12} O_2$	—	—

Die Säuren dieser Radicale sind folgende:

Salicylsäure	$C_{14} H_6 O_6$	Oxybenzoësäure	$C_{14} H_6 O_6$
Cresotinsäure	$C_{16} H_8 O_6$	Oxytoluylsäure	$C_{16} H_8 O_6$
Phloretinsäure	$C_{18} H_{10} O_6$	Oxycymoylsäure	$C_{20} H_{12} O_6$
Thymotinsäure	$C_{22} H_{14} O_6$		

Die Radicale dieser Gruppe stehen zu den Radicalen der Benzoyl-

gruppe in derselben Beziehung, wie die Radicale der Milchsäurereihe zu denen der Fettsäuren, in der That ist:

$$\underset{\text{Acetyl}}{C_4\overset{I}{H}_3O_2} - H = \underset{\text{Glycolyl}}{C_4\overset{II}{H}_2O_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Benzoyl}}{C_{14}\overset{I}{H}_5O_2} - H = \underset{\text{Salicyl (Oxybenzoyl)}}{C_{14}\overset{II}{H}_4O_2}$$

Die hierher gehörigen Säuren stehen ferner in derselben Beziehung zu den Säuren der Benzoylgruppe, wie die Säuren der Milchsäurereihe zur Reihe der Fettsäuren:

Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	Glycolsäure	$C_4 H_4 O_6$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	Milchsäure	$C_6 H_6 O_6$
Benzoësäure	$C_{14} H_6 O_4$	Salicylsäure	$C_{14} H_6 O_6$
Toluylsäure	$C_{16} H_8 O_4$	Cresotinsäure	$C_{16} H_8 O_6$

etc. etc.

sie unterscheiden sich demnach durch einen Mehrgehalt von 2 Aequivalent Sauerstoff.

So wie den Säuren der Milchsäurereihe zweiatomige Alkohole entsprechen, so müssten der Analogie nach auch für die Säuren der zur Frage stehenden Gruppe zweiatomige Alkohole existiren, dieselben sind aber nicht bekannt und ebenso fehlen die Säuren, die zur fraglichen Gruppe in derselben Beziehung ständen, wie die Säuren der Oxalsäurereihe zur Milchsäurereihe, bis auf zwei Glieder.

Die Säuren beider isomerer Reihen lassen sich zum Theil mit Leichtigkeit in Säuren der Benzoëreihe verwandeln, und umgekehrt gehen bei gewissen Reactionen die Säuren der Benzoësäuregruppe in die Säuren der Oxybenzoësäuregruppe über.

Alle hierher gehörigen Säuren sind, sofern sie genauer studirt sind, als zweiatomig, aber einbasisch erkannt.

Erste Reihe: Salicylsäurereihe.

Salicyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_4O_2$	$C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\}$

Das Radical der:

Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_4O_2, O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{II}{H}_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem

Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer, und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus.

Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt wird sie in Kohlensäure und Phenylalkohol zerlegt:

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + 2\,BaO = 2\,(BaO, CO_2) + \underset{\text{Phenylalkohol}}{C_{12}H_6O_2}$$

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie zahlreiche Substitutionsderivate.

In saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert sie salicylige Säure:

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + 2\,H = 2\,HO + \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_6O_4}$$

Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente des Glycins in Salicylursäure, verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog.

geht im Organismus in Salicylursäure über.

Vorkommen und Bildung. Die Salicylsäure ist in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* enthalten, und kommt auch im rohen Nelkenöl vor; als natürlich vorkommende Aethersäure, nämlich als Methylsalicylsäure, ist sie ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise künstlich erzeugen, so durch Schmelzen des Salicins und der salicyligen Säure, des Cumarins und Indigos mit Kalihydrat, durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxyds, durch Behandlung der Phenylcarbaminsäure mit salpetriger Säure u. dgl. m.

Vorkommen und Bildung.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, indem man trocknes Kohlensäuregas in Phenylalkohol einleitet, während sich Natrium darin auflöst. Dabei bildet sich Natriumphenylat, welches sich mit Kohlensäure direct in salicylsaures Natron verwandelt:

$$\underset{\text{Natriumphenylat}}{C_{12}H_5NaO_2} + C_2O_4 = \underset{\text{Salicylsaures Natron}}{C_{14}H_5NaO_6}$$

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über, und salicylsaures Kali bleibt im Rückstande, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Darstellung.

Salicylsaure Salze. Die Salicylsäure ist eine zweiatomige aber einbasische Säure, sie enthält zwei Atome typischen Wasserstoffs, welche aber in Bezug auf ihre Vertretbarkeit durch Metalle nicht gleichwerthig sind. Das eine wird nämlich durch Metalle leichter vertreten wie das andere, welches dagegen leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Wird auch das zweite Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt, so entstehen sehr unbeständige, schon durch Kohlensäure sich zersetzende alkalisch reagirende Salze, während die Salze mit 1 Aeq. Metall neutral reagiren und als normale zu betrachten sind.

Salicylsaure Salze.

Die Formeln dieser beiden Reihen von Salzen sind demnach:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} M \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_4$$

Normale Salze — Basische Salze

Die normalen salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich, und werden durch Kohlensäure in normale Salze verwandelt.

Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung.

Die wässrige Lösung der salicylsauren Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Aether und Aethersäuren des Salicyls.

Auch von Aethern und Aethersäuren des Salicyls sind mehrere dargestellt, so der

Salicylsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_2'H_3 \end{matrix}\right\} O_4$

Salicylsäure-Methyl-Aethyläther $\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_4'H_5 \end{matrix}\right\} O_4$

die Aethyl- und Amylsalicylsäure und andere Aether und Aethersäuren mehr. Besonderes Interesse gewährt aber die natürlich vorkommende

Methylsalicylsäure (Gaultheriasäure) $\left.\begin{matrix} C_2'H_3 \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$

Methylsalicylsäure.

Dieselbe ist nämlich der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles einer auf New-Jersey vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericeen, der *Gaultheria procumbens*, deren sämmtliche Organe, namentlich aber die Blüthen, dieses Oel enthalten, welches neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens, $C_{20}H_{16}$, aus Methylsalicylsäure besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüthen von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden, ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint. Das von dem sauerstofffreien Oele befreite Gaultheriaöl (Wintergrünöl, *winter-green-oil*), oder die Methylsalicylsäure hat folgende Eigenschaften:

Gaultheriaöl.

Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,18 specif. Gewicht und 232° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung giebt

mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümliche, tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kali zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, und andererseits der Salicylsäure.

Die Methylsalicylsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Die so dargestellte Methylsalicylsäure ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch.

Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

Der freie typische Wasserstoff in der Methylsalicylsäure kann durch Metalle und Alkoholradicale substituirt werden. Die Salze sind krystallisirbar.

Das Gaultheriaöl findet in der Parfümerie Anwendung, und kommt unter diesem Namen, oder als *winter-green-oil* in den Handel.

und findet in der Parfümerie Anwendung.

Salicylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_4O_4$	$C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\}O_2$

Weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in kochendem Alkohol wenig lösliches Pulver. Von kochendem Ammoniak und von Kalilauge wird es rasch in Salicylsäure verwandelt, die sich mit der angewandten Base verbindet.

Salycylsäureanhydrid.

Man erhält das Salicylsäureanhydrid durch Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid, und Kochen des erhaltenen Productes mit Alkohol, wobei das Anhydrid zurückbleibt.

Salicylige Säure.

Syn. Salicylaldehyd, Spirige Säure, Halbaldehyd der Salicylsäure, Spiraeaöl.

$C_{14}H_6O_4$
Empirische Formel

Typus
$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right. O_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$
Typische Formel.

Nach dieser Formel steht die salicylige Säure zur Salicylsäure in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Glyoxalsäure zur Oxalsäure; wie erstere als das Halbaldehyd der Oxalsäure zu betrachten ist, und zwischen dem eigentlichen Aldehyd: dem Glyoxal und der Oxalsäure steht, so steht die salicylige Säure zwischen dem noch unbekannten eigentlichen Aldehyd des Salicyls und der Salicylsäure:

Salicylige Säure.

$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Glyoxal	Glyoxalsäure	Oxalsäure
$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{II}{H}_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Unbekannt	Salicylige Säure	Salicylsäure

Mit den Charakteren eines Halbaldehyds, d. h. einer Verbindung, die halb Aldehyd und halb Säure ist, stimmen auch die Eigenschaften der salicyligen Säure überein.

Eigenschaften.

Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch, der einigermaassen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei — 20° C. wird sie fest, und bei 196,5° C. siedet sie. Bei 13,5° C. wurde ihr specifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsdann den Farbstoff.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure über:

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_6O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + 2\,H$$

Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol (Phenylmethyläther).

Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so verwandelt sie sich in Saligenin:

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_6O_4 + 2\,H} = \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4}$$

Nach diesen Beziehungen erschiene das Saligenin als der Alkohol der Salicylsäure, und die salicylige Säure als ihr Halbaldehyd. In der That geht das Saligenin durch Oxydation in salicylige und Salicylsäure über, und lässt sich salicylige Säure in Saligenin durch H in *statu nascendi* zurückverwandeln. Es wäre also:

$$\underset{\substack{\text{Saligenin}\\ \text{(Alkohol)}}}{\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H_6} \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4} \qquad \underset{\substack{\text{Salicylige Säure}\\ \text{(Halbaldehyd)}}}{\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\substack{\text{Salicylsäure}\\ \text{(Säure)}}}{\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4}$$

Das übrige Verhalten des Saligenins ist aber nicht derart, um es als Alkohol mit Sicherheit ansprechen und in das System einreihen zu können.

Mit Chlor, Brom und Salpetersäure giebt sie mehrere Substitutionsproducte.

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefligsauren Alkalien

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefligsauren Kali durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Auflösung von salicyligsaurem Kali leicht zu erhalten ist.

und mit Basen zu den salicyligsauren Salzen.

Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit Basen zu den salicyligsauren Salzen, die nach der von uns angenommenen Formel $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ M \end{matrix}\right\}O_2$ geschrieben werden müssen.

Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz: $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ Cu \end{matrix}\right\}O_2$, welches sich beim

Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure und essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet.

Die salicyligsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Vorkommen. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüthen von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüthen und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, von *Crepis foetida*, so wie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich, und kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, und bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien.

Bildung und Darstellung.

Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst und durch Abdampfen daraus rein erhalten.

Salicylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_4O_2, Cl_2$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

Oelartige Flüssigkeit, die mit Wasser sogleich in Chlorsalylsäure (vergl. S. 326) und Salzsäure zerfällt. Das Salicylchlorür verhält sich demnach dem Lactylchlorür ganz analog, welches ebenfalls mit Wasser nicht Milchsäure liefert, sondern Chlorpropionsäure:

Salicylchlorür.

$$\underset{\text{Lactylchlorür}}{C_6H_4O_2, Cl_2} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Chlorpropionsäure}}{C_6H_5ClO_4}$$

$$\underset{\text{Salicylchlorür}}{C_{14}H_4O_2, Cl_2} + 2\,HO = HCl + \underset{\text{Chlorsalylsäure}}{C_{14}H_5ClO_4}$$

So wie man auf Grund dieser Reactionen das Lactylchlorür auch als Chlorpropionylchlorür betrachten kann, so kann man das Salicylchlorür als Chlorsalylchlorür ansehen, in welchem Falle seine Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4ClO_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ geschrieben werden müsste.

Man erhält das Salicylchlorür bei der Destillation von Salicylsäure mit überschüssigem Phosphochrlorid:

$$C_{14}H_6O_6 + 2\,PCl_5 = C_{14}H_4O_2, Cl_2 + 2\,HCl + 2\,PO_2Cl_3$$

Ammoniak- und Ammoniumderivate des Salicyls.

Salicylaminsäure.

Syn. Amidosalicylsäure. Salicylamid.

Empirische Formel: $C_{14}H_7NO_4$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$, $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{''}{H_4}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Salicylaminsäure.

Farblose, glänzende Blättchen, bei 102° C. schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sublimirend, bei 270° C. siedend, sich aber dabei unter partieller Zersetzung und Entweichen von Wasser, Phenylalkohol und kohlensaurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd:

$$\underset{\text{Salicylaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4} - 2HO = \underset{\text{Salicylimid}}{C_{14}H_5NO_2}$$

In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagiren sauer. Auch in kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

Mit 1 Aeq. Metall bildet sie wohlcharakterisirte Salze. Sie ist mithin einbasisch.

Die Salicylaminsäure wird durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt. Sie ist isomer mit Phenylcarbaminsäure und Amidobenzoësäure.

Aethylsalicylaminsäure.

Auch eine Aethylsalicylaminsäure $\left.\begin{matrix} H \\ \overset{'}{C_4}H_5 \end{matrix}\right\} N$, $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{''}{H_4}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

und Benzosalicylaminsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}\overset{'}{H_5}O_2 \end{matrix}\right\} N$, $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{''}{H_4}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_6$

sind dargestellt.

Salicylimid.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{''}{H_4}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Salicylimid.

Gelbes, krystallinisches Pulver, in kochendem Weingeist und Aether kaum, in Wasser nicht löslich. Von weingeistigem Ammoniak wird es mit gelber Farbe gelöst, und bleibt beim Verdunsten der Lösung schein-

bar unverändert zurück. Von Eisenchlorid wird das Salicylimid purpurn gefärbt. Es schmilzt noch nicht bei 200° C.

Wird durch vorsichtiges Erhitzen von Salicylaminsäure auf 270° C., erhalten. Der Rückstand: Salicylimid, wird mit kaltem Alkohol gewaschen, um noch unzersetzte Salicylaminsäure zu entfernen.

Erhitzt man Benzosalicylaminsäure auf 270° C. so verwandelt sich dieselbe in

$$\text{Benzosalicylimid} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ C_{14}\overset{\prime}{H}_5O_2 \end{matrix}\right\} N$$

Salicylursäure.

Empirische Formel:

$$C_{18}H_9NO_8$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4\overset{\shortparallel}{H}_2O_2 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Diese Säure ist ein Product der Einwirkung des thierischen Organismus auf Salicylsäure.

Salicylursäure.

Wird nämlich Salicylsäure eingenommen, so findet sich im Harn ein Theil der Salicylsäure unzersetzt wieder, ein anderer Theil aber ist in diese Säure verwandelt, die nicht ein Homologon, aber ein Analogon der Hippursäure, Cuminursäure und Tolursäure ist. So wie sich die Benzoësäure im Organismus unter Aufnahme der Elemente der Glycolamidosäure in Hippursäure verwandelt, so die Cuminsäure in Cuminur-, die Toluylsäure in Tolursäure, und so die Salicylsäure in Salicylursäure.

Die Salicylursäure krystallisirt in concentrisch gruppirten, dünnen, glänzenden Nadeln von bitterem Geschmack und stark saurer Reaction. In siedendem Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, ziemlich in Aether, schwierig in kaltem Wasser. Ihre Lösungen färben Eisenoxydsalze violett. Bei 160° C. schmilzt sie, und bei höherer Temperatur zersetzt sie sich.

Sie bildet mit Basen gut krystallisirbare, aber noch nicht näher studirte Salze, und scheint zweibasisch zu sein, wie auch die von uns gegebene Formel voraussetzt, die sie als eine zweibasische Amidosäure erscheinen lässt.

Wenn man gleiche Volumina Phenylamin und salicylige Säure erhitzt, so erhält man eine Verbindung von der Formel: $C_{26}H_{11}NO_2$, die demnach durch Austritt von zwei Aequivalenten Wasser entsteht:

Anilid der salicyligen Säure.

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Phenylamin}}{C_{12}H_7N} - 2\,HO = C_{26}H_{11}NO_2$$

Man hat sie Anilid der salicyligen Säure genannt.

Sie stellt schön hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar. Bei der Behandlung mit Säuren oder mit Alkalien liefert sie Phenylamin und salicylige Säure.

Zu den Salicylverbindungen zählt ausserdem noch die

Sulfosalicylsäure.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_6S_2O_{12}$	$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Sulfosalicylsäure.

Lange, seidenglänzende, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, bei 120° C. schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend, wobei Salicylsäure und Phenylalkohol auftreten.

Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 Aeq. Metall neutrale krystallisirbare Salze.

Die Sulfosalicylsäure entsteht bei der Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf Salicylsäure.

Substitutionsderivate der Salicylverbindungen.

Substitutionsderivate der Salicylverbindungen.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure, Chlor, Jod und Brom auf die verschiedenen Salicylverbinduugen hat man zahlreiche Substitutionsderivate derselben dargestellt. Wir werden sie des theoretischen Interesses wegen aufzählen, aber nicht näher beschreiben.

Substitutionsderivate der Salicylsäure.

Nitrosalicylsäure $\left.\begin{matrix} C_{14}\widehat{H_3(NO_4)}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Nitrosalicylsäure.

Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure, und nannte sie Indigosäure oder Anilsäure.

Farblose, sublimirbare, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Nadeln. Färbt Eisenoxydsalze blutroth, und wird durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Trinitrophenylsäure verwandelt.

Es sind ferner dargestellt:

$\left.\begin{matrix} C_{14}\widehat{H_2.(\overset{\shortparallel}{N}O_4)_2}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$
Dinitrosalicylsäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\widehat{H_2.(\overset{\shortparallel}{N}O_4)_2}O_2 \\ H.C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$
Methyldinitrosalicylsäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\widehat{H_2.(\overset{\shortparallel}{N}O_4)_2}O_2 \\ H.C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$
Aethyldinitrosalicylsäure

Gechlorte, gebromte und gejodete Salicylsäuren.

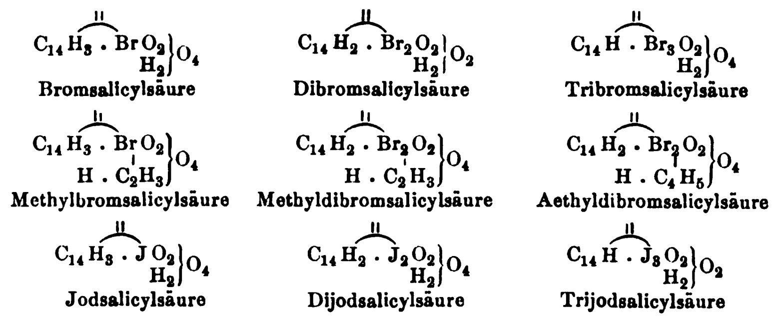
Ferner die gechlorten, gebromten und gejodeten Säuren:

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_3\,.\,Cl}}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$
Chlorsalicylsäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_2\,.\,Cl_2}}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$
Dichlorsalicylsäure

$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_2\,.\,Cl_2}}O_2 \\ H\,.\,C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$
Methyldichlorsalicylsäure

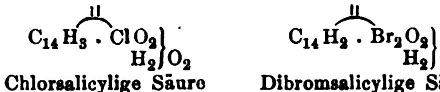
$\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_2\,.\,Cl_2}}O_2 \\ H\,.\,C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$
Aethyldichlorsalicylsäure



Die Dijodsalicylsäure liefert beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali Gallussäure, die Monojodsalicylsäure die noch unvollkommen studirte Oxysalicylsäure $C_{14}H_6O_8$.

Substitutionsderivate der salicyligen Säure.

Substitutionsderivate der salicyligen Säure.



endlich:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_3.(NO_4)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Nitrosalicylige Säure

Cresotyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_6O_2$	$C_{16}H_6O_2\}$

Das Radical der noch wenig studirten

Cresotylsäure.

Syn. Cresotinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{16}H_6O_2)O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Cresotinsäure.

Wohl ausgebildete, prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 153° C. und erstarrt wieder bei 144° C. Eisenchlorid erzeugt in ihren Auflösungen dieselbe violette Färbung, wie sie bei gleicher Behandlung die Salicylsäure zeigt.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cresylalkohol:

$$\underset{\text{Cresotinsäure}}{C_{16}H_8O_6} + 2\,BaO = 2\,(BaO, CO_2) + \underset{\text{Cresylalkohol}}{C_{14}H_8O_2}$$

Die Salze der Cresotinsäure sind nicht untersucht.

Man erhält die Cresotinsäure auf synthetischem Wege ganz analog der Salicylsäure, indem man Kohlensäure in Cresylalkohol einleitet, während sich darin Natrium auflöst:

$$\underset{\text{Natriumcresylat}}{C_{14}H_7NaO_2} + C_2O_4 = \underset{\text{Cresotinsaures Natron}}{C_{14}H_7NaO_6}$$

Phloretyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{18}H_8O_2$

Nach der Typentheorie: $C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8O_2\}$

Das Radical der

Phloretylsäure.

Syn. Phloretinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{18}H_8O_2)O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4$

loretin-
re.

Lange, farblose Prismen, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schwieriger in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen grün.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Phlorylalkohol:

$$\underset{\text{Phloretinsäure}}{C_{18}H_{10}O_6} + 2\,BaO = 2(BaO, CO_2) + \underset{\text{Phlorylalkohol}}{C_{16}H_{10}O_2}$$

Die Phloretinsäure ist eine zweiatomige aber einbasische Säure; ihre normalen Salze sind nach der allgemeinen Formel:

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8O_2 \\ M \end{matrix}\right\}O_4$$

zusammengesetzt. Die sogenannten neutralen Salze der Phloretinsäure mit 2 Aeq. Metall bilden sich unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie jene der Salicylsäure, nämlich durch Zusatz von überschüssigen löslichen Basen zu den normalen Salzen.

lung.

Die Phloretinsäure entsteht beim Kochen des Phloretins mit Kali- oder Barythydrat, wobei das Phloretin unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin zerfällt:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{30}H_{14}O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_{18}H_{10}O_6} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6}$$

Ueber Phloretin und Phloroglucin vergl. weiter unten.

Von Derivaten der Phloretinsäure sind nachstehende dargestellt, aber theilweise noch wenig studirt:

Aethylphloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ H \, . \, C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_4$

Farblose, dickliche, erst über 265° C. siedende, in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit. Entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf phloretinsaures Silber.

Aethylphloretinsäure.

Amylphloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ H \, . \, C_{10} H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$

Von ähnlichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung und auf analoge Weise erhalten.

Amylphloretinsäure.

Acetylphloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_4 \overset{\prime}{H}_3 O_2 \\ C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$

Farblose, lange Nadeln, leicht löslich in Weingeist und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und zersetzen Carbonate unter Aufbrausen. Entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Phloretinsäure.

Acetylphloretinsäure.

Phloretylchlorür $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$

Rauchendes Liquidum, mit Wasser in Phloretinsäure und Salzsäure zerfallend. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phloretinsäure.

Phloretylchlorür.

Phloretylaminsäure (Amidophloretinsäure) $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Sie wird aus Aethylphloretinsäure und concentrirtem Ammoniak dargestellt. Feine, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösliche Prismen, bei 115° C. schmelzend, und in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimirend. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen blau.

Phloretylaminsäure.

Sulfophloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{H}_8 O_2 \\ S_2 \overset{\shortparallel}{O}_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Bildet sich in analoger Weise wie die Sulfosalicylsäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phloretinsäure. Saurer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup. Die Säure ist zweibasisch und liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

Sulfophloretinsäure.

Von Substitutionsderivaten sind dargestellt:

Substitutionsderivate der Phloretinsäure.

$\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_7 \, . \, Cl}} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Chlorphloretinsäure

$\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_6 \, . \, Br_2}} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Dibromphloretinsäure

$\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_6 \, . \, 2\,(N O_4)}} O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ Dinitrophloretinsäure

$\left.\begin{matrix} C_4 \overset{\prime}{H}_3 O_2 \\ C_{18}\overset{\shortparallel}{\widehat{H_6 \, . \, 2\,(N O_4)}} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$ Dinitroacetylphloretinsäure

Thymotyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{22}H_{12}O_2$

Nach der Typentheorie: $\overset{''}{C_{22}H_{12}O_2}\}$

Das Radical der

Thymotylsäure.

Syn. Thymotinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{22}H_{12}O_2)O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_{22}H_{12}O_2} \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Thymotinsäure.

Aus kleinen, farblosen Krystallen bestehende, seidenglänzende, sehr lockere Masse, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, bei 120° C. schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Mit Aetzbaryt destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und Thymylalkohol:

$$\underset{\text{Thymotinsäure}}{C_{22}H_{14}O_6} + 2\,BaO = 2(BaO, CO_2) + \underset{\text{Thymylalkohol}}{C_{20}H_{14}O_2}$$

Die Salze der Thymotinsäure sind noch wenig untersucht. Sie sind zum Theil krystallisirbar.

Man erhält die Thymotinsäure synthetisch in analoger Weise wie die Cresotinsäure durch Behandlung von Thymylalkohol mit Natrium und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Natriumthymylat}}{C_{20}H_{13}NaO_2} + C_2O_4 = \underset{\text{Thymotinsaures Natron}}{C_{22}H_{13}NaO_6}$$

Zweite Reihe.

Oxybenzoësäurereihe.

Oxybenzoyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{14}H_4O_2$

Nach der Typentheorie: $\overset{''}{C_{14}H_4O_2}\}$

Dieses dem Salicyl isomere Radical nimmt man an in der

Oxybenzoësäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{14}H_4O_2)O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_{14}H_4O_2} \\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Oxybenzoësäure.

Kleine, unansehnliche, quadratische Täfelchen oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze leicht lös-

lich. Sie schmelzen bei 200° C. und sublimiren bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. Mit Eisenchlorid giebt sie nicht die für Salicylsäure charakteristische violette Färbung. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie aber wie die ihr isomere Salicylsäure in Kohlensäure und Phenylalkohol. Mit 1 Aeq. Metall bildet sie zum Theil krystallisirbare Salze, von welchen nur die mit Alkalimetallen in Wasser leicht löslich sind. Das Cadmiumsalz krystallisirt in undeutlichen Warzen.

Man erhält die Oxybenzoësäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung von Amidobenzoësäure (Oxybenzaminsäure):

$$\underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4} + NO_3 + HO = \underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C_{14}H_6O_6} + 2N + 2HO$$

Paraoxybenzoësäure. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anissäure, sowie auch bei Behandlung der aus Paranitrobenzoësäure gewonnenen Paraoxybenzaminsäure mit salpetriger Säure erhält man eine mit der Oxybenzoësäure und Salicylsäure isomere Säure, die man Paraoxybenzoësäure genannt hat. Sie unterscheidet sich von der Oxybenzoësäure in folgenden Punkten: sie krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 210° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Phenylalkohol. Ihr Cadmiumsalz krystallisirt in wohlausgebildeten rhomboëdrischen Krystallen.

Paraoxybenzoësäure.

Als Derivate des Oxybenzoyls sind nachstehende Verbindungen aufzufassen:

Oxybenzamidosäure.

Syn. Oxybenzaminsäure, Amidobenzoësäure, Benzaminsäure.

Empirische Formel: $C_{14}H_7NO_4$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}\overset{II}{H}_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Farblose, prismatische Krystalle von süss-säuerlichem Geschmack, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Oxybenzamidosäure in Trinitrophenylsäure, salpetrige Säure in wässriger Lösung in Oxybenzoësäure, in alkoholischer Lösung dagegen in Azodioxybenzaminsäure. Chlor bei Gegenwart von Wasser führt die Oxybenzaminsäure in Benzoësäure über. Die Oxybenzaminsäure verhält sich vollkommen wie eine Amidosäure, d. h. sie verbindet sich ebensowohl mit Basen als mit Säuren. Die Verbindungen mit Basen krystallisiren schwierig und sind zum Theil unlösliche Niederschläge, die mit Säuren krystallisiren leicht. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes leicht lösliches Doppelsalz: $C_{14}H_7NO_4, HCl, Pt_2Cl_2$.

Oxybenzaminsäure.

Man erhält die Amidobenzoësäure durch Reduction der Nitrobenzoësäure durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C_{14}H_5(NO_4)O_4} + 6HS = \underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4} + 4HO + 6S$$

Behandelt man den Nitrobenzoësäure-Aethyläther in gleicher Weise, so erhält man den Oxybenzaminsäure-Aethyläther:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}N$$
$$\left.\begin{array}{r} C_{14}\,H_4\,O_2 \\ C_4\,H_5 \end{array}\right\}O_2$$

in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Aeq. Säure, nicht aber mit Basen zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Kali setzt den Aether in Alkohol und Amidobenzoësäure um.

Auch der Methyläther ist dargestellt.

iraoxy-
nzamin-
ure.

Paraoxybenzaminsäure. Behandelt man die der Nitrobenzoësäure isomere Paranitrobenzoësäure mit Schwefelammonium, so erhält man die der Oxybenzaminsäure isomere Paraoxybenzaminsäure. Sie unterscheidet sich von der Oxybenzaminsäure durch ihre Krystallform, und dadurch, dass sie nicht wie letztere an der Luft sich allmählich dunkler färbt.

Acetoxybenzamidosäure.

Syn. Acetoxybenzaminsäure.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}H_9NO_6$	$\left.\begin{array}{r} H \\ C_4\,H_3\,O_2 \end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r} C_{14}\,H_4\,O_2 \\ H \end{array}\right\}O_2$

cetoxy-
nzamin-
ure.

Diese der Hippursäure isomere Säure unterscheidet sich, wie man aus der Vergleichung beider Formeln ersieht, von jener dadurch, dass in der Hippursäure die Radicale Glycolyl und Benzoyl, in der Acetoxybenzaminsäure dagegen die Radicale Acetyl und Oxybenzoyl enthalten sind.

Weisses, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver, in Aether und kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in siedendem Alkohol. Schmilzt bei 220° C. und sublimirt unzersetzt. In Schwefelsäure und Eisessig löst sie sich ohne Zersetzung auf.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Oxybenzaminsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underset{\text{Acetoxybenzaminsäure}}{C_{18}H_9NO_6} + 2\,HO = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{C_{14}H_7NO_4}$$

Die Acetoxybenzaminsäure ist eine einbasische Säure, welche mit 1 Aeq. Metall neutrale, meist leicht lösliche, krystallisirbare Salze liefert.

Man erhält die Acetoxybenzaminsäure auf mehrfache Weise, beim Erhitzen von Oxybenzaminsäure mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohre, bei der Behandlung von Acetylchlorür mit oxybenzaminsaurem Zink, oder bei der Einwirkung des letzteren auf Eisessig.

Azodioxybenzamidosäure.

Syn. Diazobenzoëamidobenzoësäure.

Empirische Formel: $C_{28}H_{11}N_3O_8$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix}(C_{14}\overset{''}{H}_4O_2)_2\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

$$\left.\overset{'''}{N}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Typus

Diese Verbindung stellt kleine orangegelbe Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich sind, sich aber leicht in Alkalien auflösen. Beim Erhitzen auf 180° C. detoniren sie.

Azodioxybenzamidosäure.

Beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren wird die Verbindung zersetzt, indem Stickgas unter Aufbrausen entweicht. Salpetrige Säure führt sie bei Gegenwart von Wasser in Oxybenzoësäure über, bei Gegenwart von Alkohol dagegen verwandelt sie salpetrige Säure in Salylsäure (vergl. S. 326).

Die Azodioxybenzamidosäure bildet mit 2 Aeq. Metall meist unlösliche Salze, die beim Erhitzen verpuffen.

Man erhält die Azodioxybenzamidosäure beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Oxybenzaminsäure; dabei werden in 2 Aeq. der letzteren 3 Aeq. H durch 1 Aeq. N ersetzt:

$$\underset{\text{Oxybenzaminsäure}}{2\,(C_{14}H_7NO_4)} + NO_3 = \underset{\text{Azodioxybenzaminsäure}}{C_{28}H_{11}N_3O_8} + 3\,HO$$

Die Constitution der Azodioxybenzamidosäure ist nach allen unseren gegenwärtigen Anschauungen eine völlig anomale. Die oben gegebene typische Formel giebt daher wohl einen Ausdruck für die Entstehung dieser Verbindung, aber lässt ihre chemische Natur unerklärt. Man ersieht aus ihr namentlich nicht, wie sie als zweibasische Säure fungiren kann, da nach dieser Formel von den 3 Aeq. H nur eines dem Wassertyp angehört. Schreibt man diese Formel aber

$$\left.\begin{matrix}H\\ C_{14}\overset{''}{H}_4O_2\end{matrix}\right\}N_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{''}{H}_4O_2\\ \overset{'''}{N}\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

so gehört $1/3$ des Aequivalenzwerthes des einen Aequivalentes N dem Ammoniaktypus an, während $2/3$ desselben dem Wassertyp zufallen, was vorläufig völlig ungereimt erscheint.

Auch der Methyl- und Aethyläther dieser merkwürdigen Verbindung sind dargestellt.

Oxybenzoylanilid.

Syn. Amidophenylbenzamid, Flavin.

Empirische Formel: $C_{26}H_{12}N_2O_2$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{''}{H}_4O_2\\ C_{12}\overset{'}{H}_5\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

Farblose, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche

Oxybenzanilid.

Nadeln. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Phenylamin. Vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

Das Oxybenzanilid bildet sich bei der Reduction des Dinitrobenzacetons (vergl. S. 322) durch Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrobenzaceton}}{C_{26}H_8N_2O_{10}} + 12\,HS = \underset{\text{Oxybenzanilid}}{C_{26}H_{12}N_2O_2} + 8\,HO + 12\,S$$

Dioxybenzaminsäure.

Dioxybenzaminsäure (Diamidobenzoësäure): $C_{14}H_8N_2O_4$. Behandelt man Dinitrobenzoësäure mit Reductionsmitteln (Schwefelwasserstoff), so erhält man Dioxybenzaminsäure als eine in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche und daher schwierig krystallisirbare Verbindung, welche sich nicht mit Basen, wohl aber mit 2 Aeq. Säure zu krystallisirbaren Salzen verbindet, also keine Säure mehr ist.

Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dinitrobenzoësäure}}{C_{14}H_4\,2(NO_4)O_4} + 12\,HS = \underset{\text{Diamidobenzoësäure}}{C_{14}H_8N_2O_4} + 8\,HO + 12\,S$$

Die rationelle Formel dieser Verbindung kann geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_3(NH_2)_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_{14}H_3O_2} \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \end{matrix}$$

in ersterem Falle erscheint sie als Benzoësäure, in deren Radical 2 Aeq. H durch 2 Aeq. NH_2 ersetzt sind; in letzterem ist das Radical Oxybenzoyl durch Austritt von 1 Aeq. H in das dreiatomige $C_{14}H_3O_2$ übergegangen, welches die beiden Typen zusammenhält.

Sulfoxybenzoësäure.

Syn. Sulfobenzoësäure. Benzoëschwefelsäure.

Empirische Formel: $C_{14}H_6S_2O_{10}$

Nach der Typentheorie:

$$\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{14}H_4O_2}\} \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{S_2O_4} \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_4 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_{14}H_4O_2} \\ \overset{\prime\prime}{S_2O_2} \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_6$$

Sulfoxybenzoësäure.

An feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer reagirende Krystallmasse, sich über 100° C. erhitzt, zersetzend.

Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 Aeq. Metall neutrale, meist leicht lösliche, krystallisirbare Salze, die eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen können. Die sauren Salze mit 1 Aeq. Metall sind schwieriger löslich.

Das neutrale Barytsalz: $C_{14}H_4Ba_2S_2O_{10}$, krystallisirt schwierig in feinen Nadeln, das saure Barytsalz: $C_{14}H_5BaS_2O_{10}$, leicht in wohlausgebildeten Krystallen.

Man erhält die Sulfoxybenzoësäure durch Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoësäure:

$$C_{14}H_6O_4 + S_2O_6 = C_{14}H_6S_2O_{10}$$

Auch Substitutionsderivate dieser Säure:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_3(NO_4)O_2 \\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_4 \\ H \end{array}\right\}O_4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{l} H \\ C_{14}\overset{\shortparallel}{H}_3ClO_2 \\ \overset{\shortparallel}{S_2}O_4 \\ H \end{array}\right\}O_4$$

Nitrosulfoxybenzoësäure — Chlorsulfoxybenzoësäure

sind dargestellt.

Oxytoluyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_6O_2$ — Nach der Typentheorie: $C_{16}\overset{\shortparallel}{H}_6O_2\}$

Von diesem Radical kennt man nur die Amidosäure mit einigen Derivaten derselben, und auch diese ziemlich unvollständig.

Oxytoluylamidosäure.

Syn. Oxytolaminsäure. Amidotoluylsäure. Toluaminsäure.

Empirische Formel: $C_{16}H_9NO_4$ — Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \\ C_{16}\overset{\shortparallel}{H}_6O_2 \end{array}\right\}N \quad H\}O_2$$

Kömmt in ihren wesentlichen Eigenschaften mit der Oxybenzaminsäure nahe überein. So wie diese verbindet sie sich mit Basen und mit Säuren. Oxytolaminsäure.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und giebt mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Die Amidotoluylsäure entsteht bei der Reduction der Nitrotoluylsäure mit Schwefelwasserstoff. Die Bildungsgleichung ist der der Amidobenzoësäure vollkommen analog.

Behandelt man die weingeistige Lösung der Amidotoluylsäure mit salpetriger Säure, so erhält man die

Azo-Dioxytoluylamidosäure (Diazotoluyl-Amidotoluylsäure)

$$\left.\begin{array}{l} (C_{16}\overset{\shortparallel}{H}_6O_2)_2 \\ H_3 \end{array}\right\}N_2 \quad \overset{\shortparallel}{N}\}O_4$$

Bildung, Eigenschaften und Zersetzungen dieser Verbindung sind denen der entsprechenden Oxybenzoylverbindung völlig analog.

Oxycymoyl.

Syn. Oxycuminyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{20}H_{10}O_2$ — Nach der Typentheorie: $C_{20}\overset{\shortparallel}{H}_{10}O_2\}$

Von diesem Radical kennt man die Säure und die Amidosäure.

Oxycymoylsäure.

Syn. Oxycuminsäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{20}H_{10}O_2)O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{''}{H}_{10}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Oxycuminsäure.

Bräunlichgelbe Prismen, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem und noch mehr in kochendem Alkohol löslich. Giebt mit Basen nicht näher studirte krystallisirbare Salze.

Wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung der Amidocuminsäure (Oxycymoylamidosäure) erhalten. Ihre Bildung ist der der Oxybenzoësäure analog.

Oxycymoylamidosäure.

Syn. Oxycuminaminsäure. Amidocuminsäure.

Empirische Formel: $C_{20}H_{13}NO_4$

Typische Formel: $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} C_{20}\overset{''}{H}_{10}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Oxycuminaminsäure.

Tafelförmige, schwach gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether.

Bei der Destillation mit Aetzbaryt zerfällt die Oxycuminaminsäure in Kohlensäure und Cumidin, salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser führt sie in Oxycuminsäure über.

Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen sind jenen der vorhergehenden homologen Amidosäuren analog.

Man erhält die Oxycuminaminsäure durch Reduction der Nitrocuminsäure (Nitrocymoylsäure) mittelst Schwefelwasserstoff. Leitet man in die weingeistige Lösung der Säure salpetrige Säure, so erhält man die

Azo-Dioxycymoylamidosäure (Diazocuminyl-Amidocuminsäure) $\left.\begin{matrix} (C_{20}\overset{''}{H}_{10}O_2)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ $\overset{'''}{N} \} O_4$

Ihre Eigenschaften und Zersetzungen entsprechen denen ihrer Homologen.

Ammoniakderivate der Anissäure.

Im Anhange, da sie sonst nicht passender untergebracht werden können, führen wir hier gewisse Ammoniakderivate der Anisylsäure an, welche zur letzteren Säure im gleichen Verhältnisse stehen, wie die Amidosäuren der so eben beschriebenen Reihe zu den Säuren der Benzoylreihe. Sowie man in diesen Radicale annimmt, welche 1 Aeq. H weniger enthalten wie die

Radicale der Benzoylreihe, so kann man auch in jenen Ammoniakderivaten der Anisoylreihe das aus dem Anisoyl: $C_{16}\overset{I}{H}_7O_4$, durch Austritt von 1 Aeq. H zweiatomig gewordene Radical Oxyanisoyl: $C_{16}\overset{II}{H}_6O_4$, annehmen.

Diese Derivate erhalten dann nachstehende typische Formeln:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} (C_{16}\overset{II}{H}_6O_4)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}N_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{II}{H}_6O_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{III}{N} \end{matrix}\right\}O_4$$

Oxyanisoylamidosäure (Amidoanissäure, Anisaminsäure) — Azo-Dioxyanisoylamidosäure (Diazoanis-Amidoanissäure)

Amidoanissäure.

Die Amidoanissäure krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur theilweise in Kohlensäure und Anisidin: $C_{18}H_9NO_2$, eine ölige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Base. Salpetrige Säure führt sie bei Gegenwart von Wasser in die noch wenig studirte Oxyanisoylsäure, $C_{16}H_8O_8$, über.

Ihrem chemischen Charakter nach gleicht die Amidoanissäure den übrigen Amidosäuren. Auch ihre Bildungsweise ist analog; man erhält sie durch Reduction der Nitranissäure durch Schwefelammonium. Behandelt man die Amidoanissäure mit salpetriger Säure in weingeistiger Lösung, so erhält man die

Azodioxyanisamidosäure.

Azo-Dioxyanisoylamidosäure. Diese verhält sich den übrigen auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen entsprechend.

Zweite Gruppe.

Zweiatomige Radicale von der allgemeinen Formel: $C_nH_{n-12}O_4$

Von dieser Gruppe sind vorläufig nur drei Glieder gekannt, wovon zwei isomer sind, nämlich:

Phtalyl $= C_{16}\overset{II}{H}_4O_4$ und das isomere Terephtalyl $= C_{16}\overset{II}{H}_4O_4$

Insolyl $= C_{18}\overset{II}{H}_6O_4$

Die Säuren sind:

Phtalsäure und Terephtalsäure $= C_{16}H_6O_8$

Insolinsäure $= C_{18}H_8O_8$

Allgemeine Betrachtungen.

Diese Radicale stehen nach ihrer Zusammensetzung zu den Radicalen der Oxybenzoyl- (und Salicyl-) und Benzoylgruppe in demselben Verhältnisse, wie die Radicale der Oxalsäurereihe zu denen der Milchsäure- und Fettsäurereihe. In der That ist:

$C_4 \overset{\prime}{H}_3 O_2 - H =$	$C_4 \overset{\prime\prime}{H}_2 O_2$	$C_4 \overset{\prime\prime}{H}_2 O_2 - 2H + 2O =$	$\overset{\prime\prime}{C_4} O_4$
Acetyl	Glycolyl	Glycolyl	Oxalyl
$C_{16} \overset{\prime}{H}_7 O_2 - H =$	$C_{16} \overset{\prime\prime}{H}_6 O_2$	$C_{16} H_6 O_2 - 2H + 2O =$	$C_{16} H_4 O_4$
Toluyl	Oxytoluyl	Oxytoluyl	Terephtalyl (Phtalyl)

Auch die Säuren stehen zu einander in demselben Verhältnisse:

Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	Toluylsäure . .	$C_{16} H_8 O_4$
Glycolsäure . . .	$C_4 H_4 O_6$	Oxytoluylsäure .	$C_{16} H_8 O_6$
Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$	Terephtalsäure .	$C_{16} H_6 O_8$

Das Verhalten der drei bekannten Säuren lässt eine wirkliche Verwandtschaft derselben zur Gruppe der sogenanten aromatischen Säuren nicht bezweifeln, und es ist auch gelungen, sie in Benzoyl- und Phenylderivate überzuführen, sowie man sie auch auf dem Wege der Oxydation aus aromatischen Säuren dargestellt hat. Es ist übrigens unentschieden, ob die Phtalsäure oder die Terephtalsäure der Toluylsäure, und welche von beiden isomeren der Oxytoluylsäure und der Cresotinsäure entspricht.

Phtalyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16} \overset{\prime\prime}{H}_4 O_4$	$C_{16} \overset{\prime\prime}{H}_4 O_4 \}$

Das Radical der

Phtalsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{16} H_4 O_4) O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16} \overset{\prime\prime}{H}_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

talsäure.

Weisse Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether, beim Erhitzen schmelzend, dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallend.

Bei der Destillation mit Kali oder Baryt zerfällt die Phtalsäure in Phenylhydrür und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{C_{16} H_6 O_8} + 4HO = \underset{\text{Phenylhydrür}}{C_{12} H_6} + C_4 O_8$$

Phtalsaurer Kalk mit oxalsaurem Kalk und Aetzkalk erhitzt, liefert Phenylhydrür und Benzoylhydrür (Bittermandelöl).

Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und liefert krystallisirbare Salze mit 2 Aeq. und 1 Aeq. Metall, von welchen nur die mit Alkalimetallen leicht löslich sind.

Bildung. Die Phtalsäure bildet sich beim Kochen des Naphtalins oder einiger Chlorsubstitutionsderivate desselben, sowie des Alizarins und Purpurins mit Salpetersäure.

Phtalsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_4O_6$	$C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\}O_2$

Phtalsäureanhydrid.

Lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 105° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, aber beim Kochen damit in Phtalsäure übergehend.

Wird durch Erhitzen der Phtalsäure für sich oder mit Schwefelsäure erhalten.

Phtalaminsäure.

Empirische Formel:

$C_{16}H_7NO_6$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\\H\end{array}\right\}O_2$$

Phtalaminsäure.

Die Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie beim Abdampfen ihrer Lösung Wasser aufnimmt, und sich in saures phtalsaures Ammoniak verwandelt.

Das Phtalaminsaure Ammoniumoxyd $\left.\begin{array}{r}H_2\\C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\end{array}\right\}N \quad NH_4\}O_2$

bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen, die beim Erhitzen Ammoniak verlieren. Man erhält das phtalaminsaure Ammoniak durch Behandlung von Phtalsäureanhydrid mit Ammoniak.

Phtalimid.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_{16}H_5NO_4$	$\left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\\H\end{array}\right\}N$

Phtalimid.

Sechsseitige Säulen, beim Erhitzen schmelzend, in höherer Temperatur sublimirend, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag.

Man erhält das Phtalimid beim Erhitzen des sauren phtalsauren Ammoniaks.

Es sind ausserdem von Phtalylverbindungen dargestellt:

$$\left.\begin{array}{r}H\\C_{12}H_5\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\\H\end{array}\right\}O_2$$

Phenylphtalaminsäure (Phtalanilsäure)

$$\left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{H}_4O_4\\C_{12}H_5\end{array}\right\}N$$

Phtalanilimid (Phtalanil)

Ferner die Substitutionsderivate:

$$\left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{\widehat{H_2Cl_2}}O_4\\H_2\end{array}\right\}O_4$$

Dichlorphtalsäure

$$\left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{\widehat{HCl_3}}O_4\\H_2\end{array}\right\}O_4$$

Trichlorphtalsäure

$$\left.\begin{array}{r}C_{16}\overset{''}{\widehat{H_3.(NO_4)}}O_4\\H_2\end{array}\right\}O_4$$

Nitrophtalsäure

$$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\text{II}}{H_3 \cdot (NO_4)O_4} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Nitrophtalimid

Die von dem isomeren Terephtalyl bekannten Derivate sind folgende:

Terephtalsäure.

Syn. Paraphtalsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{16}H_4O_4)O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\text{II}}{H_4}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Terephtalsäure.

Weisses, krystallinisches Pulver oder papierähnliche, seidenglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser unzersetzt daraus abscheidbar. Sublimirt beim Erhitzen unzersetzt und ohne Anhydrid zu bilden.

Die Terephtalsäure ist zweibasisch. Saure Salze sind aber sehr schwierig darstellbar. Ihre neutralen Salze mit 2 Aeq. Metall sind zum Theil krystallisirbar, und nur jene mit Alkalimetallen sind in Wasser löslich.

Die Terephtalsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so beim längeren Kochen von Terpentinöl mit nicht zu concentrirter Salpetersäure und bei der Behandlung von Xylol, Cumol, Cymol, Cuminol oder auch wohl der Cuminsäure mit Salpetersäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Aether der Terephtalsäure.

Von den Derivaten der Terephtalsäure sind bemerkenswerth die Aether und Aethersäuren des Terephtalyls:

Terephtalsäure-Methyläther $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\text{II}}{H_4}O_4 \\ (C_2\overset{\text{I}}{H_3})_2 \end{matrix}\right\} O_4$

flache Prismen von mehreren Zollen Länge, ohne Zersetzung sublimirbar, löslich in warmem Alkohol.

Terephtalsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{\text{II}}{H_4}O_4 \\ (C_4\overset{\text{I}}{H_5})_2 \end{matrix}\right\} O_4$

dem Harnstoff ähnliche, in kaltem Alkohol lösliche Krystalle von aromatischem Geruch.

Auch der Amyl- und Phenyläther sind dargestellt.

Die Aethersäuren des Terephtalyls sind einbasische wohlcharakterisirte Säuren, und bilden unkrystallisirbare, in Alkohol lösliche Substanzen.

Terephtalylchlorür.

Nach der Radicaltheorie: $C_{16}H_4O_4, Cl_2$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{II}{H}_4 O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$

Krystallinische Substanz, erwärmt stechend riechend.

Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Terephtalsäure. Terephtalchlorür.

Terephtalamid.

Empirische Formel: $C_{16}H_8N_2O_4$

Typische Formel: $\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{II}{H}_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$

Weisse, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse. Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, verwandelt es sich unter Verlust von 2 Aeq. HO in Terephtalonitril: $C_{16}H_6N_2O_2$, welches bei der Behandlung mit kaustischen Alkalien unter Ammoniakentwickelung in Terephtalsäure zurückverwandelt wird. Terephtalamid.

Das Terephtalamid erhält man bei der Behandlung von Terephtalchlorür mit Ammoniak.

Von Substitutionsderivaten sind dargestellt:

$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{II}{\widehat{H_3 . (NO_4)}} O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$
Nitroterephtalsäure

$\left.\begin{matrix} C_{16}\overset{II}{\widehat{H_3 . (NO_4)}} O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$
Nitroterephtalamid

Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln liefert die Nitroterephtalsäure die Oxyterephtalamidosäure

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{16}\overset{III}{H}_3 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

und diese geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in wässriger Lösung in Oxyterephtalsäure: $C_{16}H_6O_{10}$, über. Oxyterephtalamidosäure und Oxyterephtalsäure.

Insolyl.

Nach der Radicaltheorie: $C_{18}H_6O_4$

Nach der Typentheorie: $C_{18}\overset{II}{H}_6 O_4 \}$

Das Radical der

Insolinsäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{18}H_6O_4)O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{18}\overset{II}{H}_6 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, in hoher Temperatur schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend, zum Theil Insolinsäure.

in Benzoësäure, Phenylhydrür, Kohlensäure und Kohle zerfallend. Mit Aetzbaryt destillirt liefert sie ebenfalls Phenylhydrür und Kohlensäure. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ohne Zersetzung löslich in concentrirter Schwefelsäure. Von concentrirter Salpetersäure wird sie auch in der Siedhitze nicht verändert.

Die Säure ist zweibasisch und giebt mit 1 Aeq. Metall saure, mit 2 Aeq. Metall neutrale krystallinische, schwer lösliche Salze.

dung. Die Insolinsäure bildet sich beim Kochen von Cuminsäure, Cuminol oder Cymol mit saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure, und bei anhaltendem Kochen von Terpentinöl mit viel concentrirter Salpetersäure.

Ausser einigen Salzen und dem Aethyläther und der Aethyläthersäure sind weitere Derivate nicht dargestellt.

Dritte Gruppe

zweiatomiger Säureradicale.

Nach ihrem Kohlenstoffgehalte geordnet, handeln wir in dieser Unterabtheilung die Verbindungen nachstehender Radicale ab:

Mesoxalyl	$\overset{\shortparallel}{C_6} O_6$
Mellithyl	$\overset{\shortparallel}{C_8} O_4$
Fumaryl	$C_8 \overset{\shortparallel}{H_2} O_4$
Krokonyl	$\overset{\shortparallel}{C_{10}} O_6$
Camphoryl	$C_{20} \overset{\shortparallel}{H_{14}} O_4$

Die Säuren dieser Radicale sind folgende:

Mesoxalsäure	$C_6 H_2 O_{10}$
Mellithsäure	$C_8 H_2 O_8$
Fumarsäure	$C_8 H_4 O_8$
Krokonsäure	$C_{10} H_2 O_{10}$
Camphorsäure	$C_{20} H_{16} O_8$

Mesoxalyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6 O_6$	$\overset{\shortparallel}{C_6} O_6 \}$

Dieses Radical ist in der Mesoxalsäure enthalten, man nimmt es aber ausserdem auch wohl noch im Alloxan, Alloxantin, der Alloxan-

und Purpursäure an, Verbindungen, die so wie die Mesoxalsäure selbst Oxydationsproducte der später abzuhandelnden Harnsäure darstellen. Wir werden diese Verbindungen der Uebersichtlichkeit halber mit der Harnsäure, aus der sie stammen, zusammenstellen. Die

Mesoxalsäure

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_6O_8, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_6}O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

ist krystallisirbar und in Wasser leicht löslich, reagirt in Lösung stark sauer, und bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, von denen übrigens nur die neutralen dargestellt sind.

Mesoxalsäure.

Der mesoxalsaure Baryt $\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_6}O_6\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2$ aq. entsteht beim Kochen des alloxansauren Baryts und stellt krystallinische Krusten dar.

Man erhält die Mesoxalsäure durch Kochen alloxansaurer Salze in concentrirten Lösungen, wobei gleichzeitig Harnstoff gebildet wird:

$$\begin{array}{lcl} C_8H_4N_2O_{10} & = & \text{Alloxansäure} \\ \underline{\quad H_2 \quad O_2} & & \\ C_8H_6N_2O_{12} & & \\ C_6H_2 \quad O_{10} & = & \text{Mesoxalsäure} \\ \underline{C_2H_4N_2O_2} & = & \text{Harnstoff} \\ C_8H_6N_2O_{12} & = & \text{Alloxansäure} + 2HO \end{array}$$

Mellithyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_8O_4	$\overset{II}{C_8}O_4\}$

Von den Verbindungen dieses Radicals führen wir folgende an:

Mellithsäure.

Syn. Honigsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8O_6, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_8}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Weisse, feine, seidenglänzende, sehr sauer schmeckende Nadeln, die in höherer Temperatur schmelzen, und der trocknen Destillation unterworfen in Pyromellithsäure übergehen. Die Mellithsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, und wird weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure zersetzt.

Mellithsäure.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

ellith- ures mmoniak.

Das neutrale mellithsaure Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_8O_4}\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 6\,aq.$ erhält man aus dem Honigstein durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Ammoniak. Es zeigt bei dem Krystallisiren zwei verschiedene, dem rhombischen System angehörende Formen, die sich auch dadurch von einander unterscheiden, dass die Krystalle der einen Form, so wie man sie aus der Mutterlauge herausnimmt, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch undurchsichtig werden, während die der anderen ihr Krystallwasser nur sehr allmählich verlieren.

ellithsaure honerde ldet das ineral onigstein.

Mellithsaure Thonerde findet sich in der Natur in einem in Braunkohlenlagern, namentlich in Thüringen, vorkommenden Minerale: dem Honigstein. Der Honigstein stellt durchscheinende, honiggelbe, wohlausgebildete Krystalle dar, die beim Reiben elektrisch werden. Der Honigstein wird durch Alkalien unter Abscheidung von Thonerde zersetzt.

Man erhält die Mellithsäure durch Kochen des Honigsteins mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, wobei sich unter Abscheidung von Thonerde mellithsaures Ammoniak bildet. Man dampft dieses unter Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd die Lösung des Ammoniaksalzes, und zersetzt das Silbersalz durch Salzsäure.

Von sonstigen Verbindungen der Mellithsäure ist eine

Aethylmellithsäure $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_8O_4}\\H.C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$ dargestellt.

Mellithimid.

Syn. Mellimid, Paramid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_8O_4}\\H\end{matrix}\right\}N$$

[ellithimid.

Bildet sich beim Erhitzen des neutralen mellithsauren Ammoniaks neben dem Ammoniaksalz einer eigenthümlichen Säure: der Euchronsäure.

Weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, sich aber in heisser Schwefelsäure und Alkalien ohne Veränderung löst, sonach eine sehr beständige Verbindung darstellt.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das Mellithimid in saures mellithsaures Ammoniumoxyd über.

Die bei dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks neben dem Mellithimid sich bildende

uchron- äure.

Euchronsäure wäre nach einigen Chemikern die Aminsäure des Mellithyls, und hätte demnach die Formel:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_8O_4}\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Sie stellt kleine, sauer reagirende, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen dar. Bringt man die Lösung der Euchronsäure mit metallischem Zink zusammen, so setzt sich darauf eine Substanz von schön blauer Farbe ab, die bei der geringsten Erwärmung weiss wird, indem sie sich wieder in Euchronsäure verwandelt. Diese

blaue Substanz bildet mit Kali und Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen.

Fumaryl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_2 O_4$	$C_8 \overset{\shortparallel}{H}_2 O_4 \}$

Dieses Radical steht zum Succinyl in einer einfachen Beziehung: es enthält 2 Aeq. H weniger, und in der That kann das Fumaryl sehr leicht in Succinyl übergeführt werden. Ueber die nahen Beziehungen des Fumaryls zu anderen Pflanzensäuren: der Aepfelsäure und Weinsäure, werden wir weiter unten bei diesen Säuren eingehen. Isomer damit ist das Radical der Maleïnsäure.

Fumarsäure.

Syn. Flechtensäure, Boletsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 H_2 O_4 . O_2, 2 HO$	$\left.\begin{matrix} C_8 \overset{\shortparallel}{H}_2 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Fumarsäure verwandelt sich beim Erhitzen in die isomere Maleïnsäure und diese kann wieder in Fumarsäure übergeführt werden.

Breite, gestreifte, sehr sauer schmeckende Prismen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen auf 200° C. verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und verwandelt sich dabei in eine Säure, die zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften zeigt, wie die Fumarsäure, und daher auch einen andern Namen, den Namen Maleïnsäure erhalten hat. Diese geht bei 160° C. in Maleïnsäureanhydrid über. Wird die Maleïnsäure längere Zeit auf 130° C. erhitzt, so geht sie wieder in gewöhnliche Fumarsäure über. Dieselbe Umwandlung erleidet sie, wenn sie in zugeschmolzenem Rohre mit Jodwasserstoff erhitzt wird. Diese beiden Säuren lassen sich also willkürlich ineinander überführen. Die Fumarsäure ist optisch unwirksam.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt die Fumarsäure 2 Aeq. H auf und geht in Bernsteinsäure über:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_8 H_4 O_8} + 2 H = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8 H_6 O_8}$$

Mit Brom zusammengebracht, nimmt die Fumarsäure direct 2 Aeq. Br auf und verwandelt sich in Dibrombernsteinsäure:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_8 H_4 O_8} = 2 Br = \underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C_8 H_4 Br_2 O_8}$$

Auch durch Fermente wird die Fumarsäure in Bernsteinsäure verwandelt.

marsaure ze.

Die Fumarsäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen und Bildung. Die Fumarsäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Sie ist nachgewiesen in *Fumaria officinalis* und anderen Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten (daher der Name Flechtensäure), in *Glaucium luteum* und mehreren Pilzen, namentlich den Champignons.

ünstlich hält man durch hitzen Aepfelure auf 0 C.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C.

Von sonstigen Verbindungen des Fumaryls sind dargestellt:

$\left.C_8\overset{\shortparallel}{H}_2O_4\right\}O_2$ Fumarsäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}C_8\overset{\shortparallel}{H}_2O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Fumarylchlorid

$\left.\begin{matrix}C_8\overset{\shortparallel}{H}_2O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Fumaramid

$\left.\begin{matrix}C_8\overset{\shortparallel}{H}_2O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ Fumarimid

Das Fumarylchlorid verbindet sich ebenfalls direct mit 2 Aeq. Brom und liefert Dibromsuccinylchlorid, welches mit Wasser in Dibrombernsteinsäure und Salzsäure zerfällt.

aleïnure.

Maleïnsäure. Diese der Fumarsäure isomere und ebenfalls zweibasische Säure krystallisirt in farblosen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und Aether, und verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° C. in Maleïnsäureanhydrid, welches bei 196° C. siedet und überdestillirt. Das Maleïnsäureanhydrid verbindet sich direct mit 2 Aeq. Br und liefert Dibrombernsteinsäureanhydrid. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie ebenfalls in Bernsteinsäure über, und liefert mit Brom Dibrombernsteinsäure. Daneben liefert die Maleïnsäure aber noch eine isomere Säure: die Isodibrombernsteinsäure.

Wird dibrombernsteinsaurer Baryt in wässriger Lösung gekocht, so scheidet sich etwas weinsaurer Baryt aus, und es bleibt das Barytsalz der Monobrommaleïnsäure, $C_8H_3BrO_8$, in Lösung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_4Br_2O_8 = C_8H_3BrO_8 + HBr$$

Dibrombernsteinsäure — Monobrommaleïnsäure

Die Isodibrombernsteinsäure liefert beim Erhitzen Isobrommaleïnsäure. Es gehen demnach die Isomerien durchweg parallel.

Die Maleïnsäure entsteht beim Erhitzen der Aepfelsäure und Fumarsäure auf 200° C. Wie die beiden letzteren Säuren ineinander verwandelt werden können, wurde bereits oben angegeben.

Krokonyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{10}O_6$	$\overset{\shortparallel}{C_{10}O_6}\}$

Ist das hypothetische Radical der

Krokonsäure,

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{10}O_6)O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_{10}O_6}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Krokonsäure.

einer bei der Bereitung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle sich bildenden Säure, die aus dem schwarzen Rückstande von der Bereitung, der die Kalisalze noch zweier anderer organischer Säuren, der **Rhodizonsäure** und Oxalsäure, enthält, dargestellt wird, und blassgelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen darstellt, welche bei 100° C. unter Wasserverlust zu einem gelben Pulver zerfallen Die krystallisirte Säure enthält 6 Aeq. Krystallwasser. Ueber 120° C. erhitzt, wird die Säure zersetzt. Mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure behandelt liefert sie nur Kohlensäure.

Die Krokonsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, **neutrale** und **saure**. Dieselben sind krystallisirbar und von ausgezeichneter gelber oder hyacinthrother Farbe. Sie sind meist schwer löslich.

Das **neutrale krokonsaure Kupfer** stellt im reflectirten Lichte blaue, im durchfallenden braungelbe rhombische Prismen dar.

Behandelt man die Krokonsäure mit Chlor oder mit Salpetersäure, so verwandelt sie sich in **Leukonsäure** (s. unten). Jodwasserstoff führt die Krokonsäure in **Hydrokrokonsäure**, $C_{10}H_4O_{10}$, über. Die Salze der Hydrokrokonsäure sind alle roth gefärbt, und gehen bei der Behandlung mit Alkalien in krokonsaure Salze über.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff liefert die Krokonsäure die wenig studirte **Hydrothiokrokonsäure**: $C_{10}H_4S_2O_4$.

Camphoryl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{20}H_{14}O_4$	$\overset{\shortparallel}{C_{20}H_{14}O_4}\}$

Das Radical der

Camphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{20}H_{14}O_4)O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Camphorsäure.

Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmack, bei 62,5° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol und Aether.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure, und bildet mit 2 Aeq. Metall neutrale, mit 1 Aeq. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisirbar.

Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Man erhält die Camphorsäure durch Behandlung von Laurineencampher mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme.

Linkscamphorsäure.

Linkscamphorsäure. Bei der Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphors mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure, welche die Polarisationsebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten, und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Paracamphorsäure.

Von sonstigen Derivaten des Camphoryls sind dargestellt:

Die Methyl- und Aethylcamphorsäure, der Camphorsäureäthyläther, das Camphorsäureanhydrid, das Amid, das Imid, die Aminsäure, endlich das Phenylimid und die Phenylaminsäure. Sie sind übrigens nur sehr unvollkommen studirt und bieten kein weiteres Interesse dar.

Mehratomige Säureradicale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradicale.

B. Drei- und mehratomige Radicale.

Wir zählen hierher nachstehende Radicale:

Dreiatomige:	
Malyl	$C_8\overset{III}{H}_3O_4$
Rhodizonyl	$C_{10}\overset{III}{H}O_6$
Leukonyl	$C_{10}\overset{III}{H}_5O_{12}$
Aconityl	$C_{12}\overset{III}{H}_3O_6$
Chelidonyl	$C_{14}\overset{III}{H}O_6$
Mekonyl	$C_{14}\overset{III}{H}O_8$

Vier- und sechsatomige:	
Tartryl	$C_8\overset{IV}{H}_2O_4$
Chinyl	$C_{14}\overset{IV}{H}_6O_4$
Citryl	$C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6$
Mucyl	$C_{12}\overset{VI}{H}_4O_4$
Saccharyl	isomer

Die Säuren dieser Radicale sind, nicht nach der Atomigkeit ihrer Radicale, sondern nach dem Sauerstoffgehalt der Säurehydrate geordnet, folgende:

Aepfelsäure	$C_8H_6O_{10}$
Weinsäure	$C_8H_6O_{12}$
Rhodizonsäure	$C_{10}H_4O_{12}$
Aconitsäure	$C_{12}H_6O_{12}$
Chinasäure	$C_{14}H_{10}O_{12}$
Chelidonsäure	$C_{14}H_4O_{12}$
Mekonsäure	$C_{14}H_4O_{14}$
Citronsäure	$C_{12}H_8O_{14}$
Schleimsäure und Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$
Leukonsäure	$C_{10}H_8O_{18}$

Diese Säuren sind theils zwei- und theils dreibasisch. Zweibasisch und dreiatomig ist die Aepfelsäure, zweibasisch und vieratomig sind die Weinsäure und Chinasäure, dreibasisch und vieratomig die Citronensäure, zweibasisch und sechsatomig Schleimsäure und Zuckersäure. Die übrigen Säuren sind dreiatomig und dreibasisch.

In einfacher Beziehung stehen bezüglich ihrer Zusammensetzung Aepfelsäure und Weinsäure, indem letztere sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 O von ersterer unterscheidet. Dasselbe Verhältniss findet statt zwischen Chelidonsäure und Mekonsäure.

Malyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_4O_6$	$C_8\overset{'''}{H_3}O_4$

Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

Malylsäure.

Syn. Aepfelsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_8H_4O_6)O_2 . 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_8\overset{'''}{H_3}O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Aepfelsäure. Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Daher erscheint sie gewöhnlich als eine syrupartige, halbdurchsichtige, sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C., und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Aepfelsäure ist demnach nicht flüchtig. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Chromsäure oder chromsaures Kali in der Kälte in Malonsäure (vergl. S. 447), Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2H$$

Rückführung der Aepfelsäure. Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Diese Reduction kann bewirkt werden durch Jodwasserstoff:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2HJ = 2J + 2HO + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8}$$

oder durch Fermente. Letztere verwandeln äpfelsauren Kalk in bernsteinsauren, buttersauren und essigsauren Kalk unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure über 75° C. destillirt Wasser, Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid über, und im Rückstand bleibt Fumarsäure (vgl. S. 520).

Erhitzt man äpfelsauren Kalk mit Phosphorchlorid, so erhält man Fumarylchlorid.

Die Aepfelsäure ist eine dreiatomige zweibasische Säure, d. h. sie enthält 3 Aeq. typischen Wasserstoffs, von welchen aber nur zwei auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertreten werden können,

das **dritte** aber kann durch organische, namentlich Säureradicale ersetzt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus muss die typische Formel der Aepfelsäure $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$ und jene ihrer Salze $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_6$ geschrieben werden, wobei h den negativen, d. h. durch Metalle nicht leicht ersetzbaren typischen Wasserstoff bedeutet. Die Aepfelsäure bildet demnach mit 2 und 1 Aeq. Metall zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Aepfelsaure Salze.

Wir erwähnen hier folgende:

Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ H\,.\,(NH_4) \end{matrix}\right\} O_4$

Saures äpfelsaures Ammoniak.

Grosse, schöne, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monoklinometrische Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links.

Saurer äpfelsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ H.Ca \end{matrix}\right\} O_6$

Saurer äpfelsaurer Kalk.

Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Neutraler äpfelsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Neutraler äpfelsaurer Kalk.

Krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 2 Aeq. Krystallwasser in weissen körnig-warzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsauren, essigsauren und buttersauren Kalk über. Es ist in Wasser löslich.

Aepfelsaures Bleioxyd (neutrales) $\left.\begin{matrix} h \\ C_8\overset{III}{H}_3 O_4 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Aepfelsaures Bleioxyd.

Durch Fällung eines äpfelsauren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten, ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Aepfelsaures Eisenoxyd. Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmacopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Aepfelsafte, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird.

Aepfelsaures Eisenoxyd.

Auch einige Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Aepfelsäure sind dargestellt.

Der Aepfelsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} \overset{h}{\overset{\text{III}}{C_8H_3O_4}} \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\}O_6$

mit Acetylchlorür behandelt liefert den

Acetyläpfelsäure-Aethyläther

Acetyläpfelsäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ \overset{\text{III}}{C_8H_3O_4} \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\}O_6$

eine Verbindung, welche den Beweis liefert, dass die Aepfelsäure in der That ausser den zwei durch Metalle vertretbaren typischen H-Aequivalenten noch ein drittes durch organische Radicale vertretbares enthält, somit eine dreiatomige zweibasische Säure ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Aepfeln, den Vogelbeeren, dem Safte der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Zwetschen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren und noch in vielen anderen Pflanzen in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Ueberall ist sie als meist saures Kali- oder Kalksalz enthalten; je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden.

Bildung und Darstellung.

Die Aepfelsäure ist aus Asparagin künstlich darstellbar.

Die künstlich dargestellte Säure und ihre Salze sind optisch unwirksam,

und zeigen auch sonst noch Verschiedenheiten

Bildung und Darstellung. Die Aepfelsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem Asparagin (s. unten) und aus der Asparaginsäure (vergl. weiter unten) durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks erhaltene optisch-inactive Asparaginsäure liefert in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Aepfelsäure, allein die so künstlich erhaltene Aepfelsäure weicht in ihren Eigenschaften in mehreren Punkten ab und ist optisch unwirksam. Auch Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammoniak- und Kalksalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit solcher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

Auch aus Monobrombernsteinsäure erhält man durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:

$$\underset{\text{Monobrombernsteinsäure}}{C_8H_5BrO_8} + AgO + HO = AgBr + \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}}$$

Die so erhaltene Aepfelsäure ist aber ebenfalls optisch inactiv und auch in ihren Eigenschaften etwas von der gewöhnlichen Säure abweichend.

Durch Behandlung endlich von Weinsäure mit Jodwasserstoff kann ebenfalls Aepfelsäure erhalten werden:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8H_6O_{12}} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2\,J + 2\,HO$$

gewöhnlich wird aber dabei viel Bernsteinsäure gebildet.

Die Salze der optisch-unwirksamen Aepfelsäure zeigen niemals hemiëdrisch ausgebildete Flächen.

Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Safte noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutraler äpfelsaurer Kalk abscheidet. Das Kalksalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein, bis es gelöst ist, und erhält dann beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk, welchen man durch Fällen mit Bleioxyd in äpfelsaures Bleioxyd verwandelt. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die Aepfelsäure.

Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

Von dem Radicale Malyl sind mehrere Ammoniak- und Ammoniumoxydderivate dargestellt. Die wichtigeren sind folgende:

Malylamid.

Syn. Malamid.

Empirische Formel:	Nach der Typentheorie:
$C_8H_8N_2O_6$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime\prime}{H}_3O_4\\h\end{matrix}\right\}O_2$

Wohlausgebildete Krystalle, ohne Krystallwasser anschiessend, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Beim Kochen mit Kali zerfällt das Malamid sehr rasch in Aepfelsäure und Ammoniak.

Malamid.

Wird erhalten durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aepfelsäure-Aethyläther.

Asparagin.

Empirische Formel:	Rationelle typische Formel:
$C_8H_8N_2O_6 + 2$ aq.	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime\prime}{H}_3O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $+ 2$ aq.

Das Asparagin ist isomer mit Malamid; aber abgesehen davon, dass es 2 Aeq. Krystallwasser enthält, unterscheidet es sich von dem Malamid in mehreren Punkten. Während dem Malamid die Fähigkeit abgeht, sich mit Metallen zu vereinigen, besitzt das Asparagin diese Fähigkeit. Obige Formel erläutert diese Differenz, indem sie ausdrückt, dass in dem Asparagin von den zwei typischen, durch Metalle ersetzbaren H-Aequivalenten der Aepfelsäure noch eines verblieben ist, während das negative mit 2 Aeq. H des Ammoniaks als Wasser ausgetreten ist (vergl. Glycin etc. S. 411).

Glänzende, farblose, vierseitige Säulen des rhombischen Systems, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Es kann sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen vereinigen.

Asparagin

Mit Alkalien oder mit Säuren behandelt, zerfällt es nicht wie das Malamid in Aepfelsäure und Ammoniak, sondern verwandelt sich in Asparaginsäure und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:

geht durch salpetrige Säure in Aepfelsäure.

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_8H_8N_2O_6} + 2NO_3 = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2HO + 4N$$

durch Fermente in Bernsteinsäure über.

Fermente führen das Asparagin in **Bernsteinsäure** über. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links, aber weniger stark ab wie Malamid. In Säuren gelöst, lenkt es aber nach rechts ab.

Vorkommen und Darstellung.

Das Asparagin ist in den Keimen der Spargel (*Asparagus officinalis*), in der Althäawurzel, in den Kartoffeln und in grosser Menge namentlich in den Blättern und Stengeln der Wicken, sowie in der Wurzel der *Shorzonera hispanica* fertig gebildet enthalten.

Aus Letzterer wird es am leichtesten dargestellt, indem man den ausgepressten und durch Kochen von Albumin befreiten Saft zur Krystallisation eindampft, oder noch einfacher den ausgepressten Saft der **Dialyse** unterwirft, und das Dialysat zur Krystallisation eindampft.

In den Wicken nimmt das Asparagin mit der Entwickelung der Pflanze stetig ab.

Malylaminsäure.

Syn. Malaminsäure.

Empirische Formel:	Rationelle typische Formel:
$C_8H_7NO_8$	$\left.\begin{matrix}H_2\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime\prime}{H}_3O_4\\ h.H\end{matrix}\right\}O_4$

Malaminsäure.

Die Malaminsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Den Aether der Malaminsäure erhält man beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Aepfelsäure-Aethyläthers, wobei er sich in blättrigen Krystallen abscheidet.

Asparaginsäure.

Empirische Formel:	Rationelle typische Formel:
$C_8H_7NO_8$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}C_8\overset{\prime\prime\prime}{H}_3O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Die Asparaginsäure ist der Malaminsäure isomer, allein sie unterscheidet sich davon in mehreren Punkten. Sie steht zum Asparagin in derselben Beziehung, wie die Malaminsäure zum Malamid. Obige Formel soll ausdrücken, dass durch die Verankerung der Typen H_3N und H_4O_4 mittelst des dreiatomigen Radicals Malyl 1 H des Ammoniaks und 2 H des Wassers ausgetreten, aber die zwei positiven typischen H-Aequivalente der Aepfelsäure darin verblieben sind.

Asparaginsäure.

Seidenglänzende, dünne, in kaltem Wasser und Weingeist schwer lösliche, in siedendem Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. In Alkalien gelöst, dreht sie die Polarisationsebene nach links, in Säuren gelöst, nach rechts.

Die Asparaginsäure ist zweibasisch und verbindet sich mit Basen zu den asparaginsauren Salzen, die 1 oder 2 Aequivalente Metall enthalten und krystallisirbar sind. Durch salpetrige Säure wird sie so wie das Asparagin selbst in Aepfelsäure verwandelt.

Die Asparaginsäure entsteht unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Ammoniak bei Behandlung des Asparagins mit Säuren oder mit Alkalien:

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_8H_8N_2O_6} + 2HO = \underset{\text{Asparaginsäure}}{C_8H_7NO_8} + NH_3$$

Man erhält die Asparaginsäure auch durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks, allein diese Säure zeigt sich bei sonst gleichem Verhalten und gleicher Zusammensetzung optisch unwirksam. Durch salpetrige Säure wird sie in optisch unwirksame Aepfelsäure übergeführt.

Die durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks dargestellte Asparaginsäure ist optisch unwirksam, und giebt mit salpetriger Säure optisch unwirksame Aepfelsäure

Die Asparaginsäure unterscheidet sich von den meisten anderen Aminsäuren dadurch, dass sie nicht so leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure, deren Radical sie enthält, zerfällt.

Auch eine Sulfosäure ist von dem Malyl, wenngleich noch ziemlich unvollkommen, gekannt, die

$$\text{Monosulfoäpfelsäure} \quad \left.\begin{matrix} C_8\overset{III}{H_3}O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ S_2 \end{matrix}$$

Monosulfoäpfelsäure.

man erhält sie als eine undeutlich krystallisirte, stark saure Masse, bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Monobrombernsteinsäure.

Die Säure bildet mit 2 Aeq. Metall wenig studirte Salze.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert sie Bernsteinschwefelsäure.

Tartryl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_8 \overset{II}{H_4} O_8$	$C_8 \overset{IV}{H_2} O_4$

Diese Atomgruppe nimmt man als Radical in einer der praktischwichtigsten organischen Säuren: der Weinsäure, und in mehreren Derivaten derselben an.

Tartrylsäure.

Syn. Weinsäure, Weinsteinsäure, Rechtsweinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_8H_4O_8)O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix} C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8$

Weinsäure.

Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, häufig mit hemiëdrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser

und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden die Krystalle der Weinsäure elektrisch, und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Elektricität.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Schimmelbildung.

Die wässerige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer, und zersetzt sich an der Luft allmählich unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab $[\alpha] = + 9^{0} 6'$.

Zwischen 170° und 180°C. schmilzt die Weinsäure, und erleidet bei weiterem Erhitzen eine Reihe von Veränderungen. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Veränderungen der Weinsäure in der Hitze: Metaweinsäure, Isoweinsäure, Weinsäureanhydrid, Pyroweinund Traubensäure.

Beim Erhitzen verwandelt sich die Weinsäure erst in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich unter Austritt von Wasser eine Säure von der Formel $C_8H_4O_{10}$ (Weinsäureanhydrid, Tartrelsäure). Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch diese und es entstehen Pyrotartrylsäure und Pyrotraubensäure. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Weinsäure geradeauf in Essigsäure und Oxalsäure:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8H_6O_{12}} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

Durch Oxydationsmittel geht sie bei langsamer Einwirkung in Tartronsäure, bei rascher in Kohlensäure und Ameisensäure über.

Durch reducirende Agentien, z. B. durch Jodwasserstoff, wird die Weinsäure in Aepfelsäure oder in Bernsteinsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8H_6O_{12}} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_8H_6O_{10}} + 2\,HO + 2\,J$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_8H_6O_{12}} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_8H_6O_8} + 4\,HO + 4\,J$$

Vorkommen in der Natur.

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren, und zwar findet sie sich theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsaurer Salze, namentlich des Kali- und Kalksalzes im Traubensafte, reichlicher im unreifen als im reifen, in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m.

Sie wird immer aus dem Wein, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt, und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsaures Kali, wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei sich unlöslicher weinsaurer Kalk und neutrales weinsaures Kali bilden. Die Lösungen des letzteren versetzt man mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaurer Kalk abscheidet. Die vereinigten Niederschläge

von weinsaurem Kalk werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt, und das freie Weinsäure enthaltende Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Theorie der Darstellung.

Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

I.

$$2(KO,HO \cdot C_8H_4O_{10}) + 2(CaO, CO_2) = 2KO, C_8H_4O_{10}$$

Weinstein — neutrales weinsaures Kali

$$+ 2CaO, C_8H_4O_{10} + 2CO_2 + 2HO$$

neutraler weinsaurer Kalk

II.

$$2KO, C_8H_4O_{10} + 2CaCl = 2CaO, C_8H_4O_{10} + 2KCl$$

neutr. weinsaures Kali — Chlorcalcium — neutr. weinsaurer Kalk — Chlorcalcium

III.

$$2CaO, C_8H_4O_{10} + 2SO_3, HO = 2(CaO, SO_3) + 2HO, C_8H_4O_{10}$$

weinsaurer Kalk — Schwefelsäure — schwefelsaurer Kalk — Weinsäure

Weinsäure bildet sich auch bei der Behandlung von Milchzucker, Gummi und Sorbin mit Salpetersäure. Dibrombernsteinsäure giebt mit Silberoxyd und Wasser in höherer Temperatur behandelt ebenfalls eine mit der Weinsäure gleich zusammengesetzte und in den meisten Eigenschaften übereinstimmende Säure, die aber optisch inactiv ist:

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2AgO + 2HO = C_8H_6O_{12} + 2AgBr$$

Dibrombernsteinsäure — Weinsäure

Anwendung der Weinsäure.

Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade, der Saturationen und der Brausepulver.

Weinsaure Salze.

Weinsaure Salze.

Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit Basen die weinsauren Salze.

Die weinsauren Salze sind vom theoretischen wie vom praktischen Gesichtspunkte aus mehrfach interessant.

Die Salze, welche die Weinsäure bildet, sind neutrale, saure und Doppelsalze. Die Weinsäure ist vieratomig aber zweibasisch, d. h. von ihren vier typischen H-Aequivalenten werden nur zwei auf dem Wege der Salzbildung leicht durch Metalle ersetzt. Von diesem Gesichtspunkte kann ihre Formel in nachstehender Weise geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H}_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8$$

Die allgemeine Formel der neutralen Salze ist dann $\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H}_2O_4 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_8$

die der sauren $\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H}_2O_4 \\ H.M \end{matrix}\right\} O_8$

heoreti-he Erör-rungen.

Die der Doppelsalze dagegen ist keine solche, wie sie den anorganischen Doppelsalzen gewöhnlich gegeben wird, sondern nach der Ausdrucksweise der organischen Chemie und der Radicaltheorie sind die weinsauren Doppelsalze neutrale weinsaure Salze, in welchen die zweibasischen Wasseräquivalente durch zwei verschiedene Metalloxyde vertreten sind. Nach der Typentheorie sind in dem Molekül der Weinsäure in den Doppelsalzen die beiden typischen positiven Wasserstoffäquivalente durch zwei verschiedene Metalle vertreten. Beispiele werden den Unterschied zwischen anorganischen Doppelsalzen wie sie gewöhnlich geschrieben werden, und zwischen den Doppelsalzen der Weinsäure nach der Radical- oder Typentheorie geschrieben, klar machen.

Die schwefelsaure Kali-Magnesia wird als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Bittererde betrachtet, und demgemäss geschrieben:

$$MgO, SO_3 \,.\, KO, SO_3$$

Das weinsaure Natron-Kali dagegen ist:

Nach der älteren Theorie:	Nach der Typentheorie:
$KO, NaO \,.\, C_8 H_4 O_{10}$	$\left.\begin{array}{c} h_2 \\ C_8 \overset{IV}{H_2} O_4 \\ Na.K \end{array}\right\} O_8$

Verdoppelt man freilich die Formel der Schwefelsäure und schreibt sie $S_2 O_6$, dann fällt der Unterschied weg, denn dann ist das schwefelsaure Bittererde-Kali:

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
MgO, KO, S_2O_6	$\left.\begin{array}{c} \overset{II}{S_2} O_4 \\ Mg.K \end{array}\right\} O_4$

Eine eigenthümliche Schwierigkeit macht die Deutung der Salze der Weinsäure und organischer Säuren überhaupt mit Basen, welche mehr wie ein Aequivalent Sauerstoff enthalten, nach typischer Anschauung.

Nach der typischen Anschauung im Allgemeinen sind Salze Säuren, in welchen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten ist. Die typische Schreibweise der Formeln von Salzen mit Sesquioxyden und ähnlichen verlangt aber anzunehmen, dass der Wasserstoff unter Umständen nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Oxyde vertreten werden kann. Beispiele werden dies anschaulich machen:

Das weinsaure Antimonoxyd schreibt die ältere Theorie:

$$2\,SbO_3, C_8 H_4 O_{10}$$

Das weinsaure Antimonoxyd-Kali oder den Brechweinstein:

$$SbO_3, KO \,.\, C_8 H_4 O_{10}$$

Die Typentheorie muss aber die Existenz eines Radicals: des Antimonyls SbO_2 annehmen, um diese Verbindungen in typischen Formeln auszudrücken:

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ (\overset{I}{Sb}O_2)_2 \end{matrix}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ \overset{I}{Sb}O_2.K \end{matrix}\right\}O_8$$

Weinsaures Antimonoxyd — **Weinsaures Antimonoxyd-Kali**

Oder sie muss diese Salze von dem Typus $\left.\begin{matrix} H_5 \\ H_5 \end{matrix}\right\}O_{10}$ und $\left.\begin{matrix} H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\}O_{12}$ ableiten und folgendermaassen schreiben:

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ \overset{III}{Sb_2} \end{matrix}\right\}O_{12} \qquad \left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ K.\overset{III}{Sb} \end{matrix}\right\}O_{10}$$

Neutrales weinsaures Antimonoxyd — Weinsaures Antimonoxyd-Kali

Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistentheils auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässrigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässrigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trocknen Destillation geben die weinsauren Salze ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte technische und ärztliche Anwendung finden:

Neutrales weinsaures Kali.

Neutrales weinsaures Kali
Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ K_2 \end{matrix}\right\}O_8$$

Krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinorhombischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren, und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, daher man das Salz zweckmässig zur Entsäuerung der Weine anwendet.

Auch als Arzneimittel wird es gebraucht.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsteinsauren Kalis mit kohlensaurem Kali.

Saures weinsaures Kali.

Saures weinsaures Kali. Weinstein
Kali bitartaricum. Tartarus depuratus
Cremor Tartari

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ H.K \end{matrix}\right\}O_8$$

Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, monoklinometrische Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass wenn man zur Auflösung eines Kalisalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsauren Kali bildet, dessen Entstehung für Kalisalze charakteristisch ist, und in der analytischen Chemie zur Erkennung der Kalisalze dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlensaures Kali auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlensauren Kalis (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze

Schwarzer und weisser Fluss.

Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinsteins unter Zusatz von Salpeter erhalten, und ist im Wesentlichen kohlensaures Kali. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung.

Vorkommen und Darstellung des Weinsteins.

Vorkommen und Darstellung. Das saure weinsaure Kali ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht, und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht, und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen.

Neutraler weinsaurer Kalk.

Neutraler weinsaurer Kalk $\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_8 + 8\ aq.$

Weinsäure giebt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Kalk, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist der weinsaure Kalk ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet sich der weinsaure Kalk als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz).

Weinsaures Kali-Natron
Tartarus natronatus
Seignettesalz

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ K.Na \end{matrix}\right\} O_8$$

Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische, hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack und sehr leicht in Wasser löslich.

Wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Natron erhalten und findet in der Medicin Anwendung.

Weinsaures Kali-Ammoniak.

Weinsaures Kali-Ammoniak
Tartarus ammoniatus

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ K.(NH_4) \end{matrix}\right\} O_8$$

Grosse monoklinometrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

Weinsaures Antimonoxyd-Kali
Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*
Tartarus emeticus

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ \overset{I}{Sb}O_2.K \end{matrix}\right\} O_8$$

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden, und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochenden Wassers. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechenerregend. Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalze fällen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist.

Bei 100° C. verlieren die Krystalle des Brechweinsteins 1 Aeq. Wasser, bei 200° C. aber noch weitere 2 Aeq. Das Salz hat dann die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ K.\overset{III}{Sb} \end{matrix}\right\} O_8$$

und es erscheint aller typischer Wasserstoff der Weinsäure durch Metalle vertreten, auch der negative. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis *Emeticum* oder *Diaphoreticum*) dar.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt.

Verbindungen des Weinsteins mit Antimonsäure, Arsensäure, arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Eisenoxydhydrat, Borsäure, Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, deren Constitution aber noch nicht genau erkannt ist. Der Boraxweinstein, erhalten durch Abdampfen von Borsäure mit Weinstein, und der Tartarus ferratus, dargestellt durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein, pharmaceutische Präparate, enthalten als wesentlichen Bestandtheil derartige Verbindungen.

Von sonstigen Derivaten des Tartryls sind auch mehrere Aether und Aethersäuren dargestellt, so der Weinsäure-Methyl- und Aethyläther, die Methyl-, Aethyl- und Amylweinsäure; doch sind alle diese Substanzen nur sehr unvollkommen studirt, und von keinem theoretischen oder praktischen Interesse.

Behandelt man Weinsäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man

Diacetyloweinsäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix}(C_4\overset{I}{H_3}O_2)_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$$

Diacetyloweinsäure-Aethyläther

in wasserklaren, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von theoretischem Interesse, weil sie beweist, dass die Weinsäure ausser 2 positiven H-Aequivalenten noch 2 negative enthält, d. h. solche, welche durch Säureradicale leicht vertreten werden können, dass sie hiermit eine vieratomige aber zweibasische Säure ist.

Tartramid und Tartraminsäure.

Andere Verbindungen des Tartryls sind:

$$\left.\begin{matrix}H_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Tartramid

und

$$\left.\begin{matrix}H_2 \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4\end{matrix}\right\}N \quad H_3\}O_6$$

Tartraminsäure

Tartramid: Hemiëdrisch ausgebildete rhombische Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist. Bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-Aethyläther.

Tartraminsäure: Krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, und vereinigt sich mit 1 Aeq. Metall zu Salzen. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureanhydrid: $C_8H_4O_{10}$.

Als eine Tartrylverbindung könnte auch die S. 446 beschriebene Desoxalsäure betrachtet werden, und erhielte dann die Formel:

$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_2O_2} \\ C_8\overset{IV}{H_2}O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_{10}$ wofür ihr Zerfallen in Traubensäure und Kohlensäure spricht.

Von Substitutionsproducten ist zu erwähnen die

Nitroweinsäure $\left.\begin{matrix} C_8 \cdot (\overset{IV}{N}O_4)_2 O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8$

Nitroweinsäure.

die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist, und schon in wässeriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in eine neue Säure, die Tartronsäure $C_6H_4O_{10}$ übergeht, die grosse Krystalle bildet, und mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen auf 180° C. verwandelt sie sich in Glycolsäureanhydrid oder Glycolid.

Tartronsäure.

Traubensäure.

Syn. Paraweinsäure, Vogesensäure.

Traubensäure.

Diese mit der Weinsäure isomere und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen, namentlich italienischen Weinsteins gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinsteinsorten enthalten.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist, und dass sie Kalksalze fällt.

Die Traubensäure bildet rhombische Krystalle des triklinometrischen Systems, und hält dann 2 Aeq Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch eine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässerige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt, und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ähnlich der Weinsäure, und auch ihre Salze zeigen mit den weinsauren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsauren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind, und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen.

Ebenso sind auch die aus Traubensäure dargestellten Amide optisch unwirksam, und zeigen von den Amiden der Weinsäure abweichende Krystallform.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und der krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Körper zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in gewöhnliche Weinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und Traubensäure, sondern sich von der Weinsäure auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet. Die Weinsäure und diese andere Säure, ihre Zwillingsschwester, die wir

Zerlegung der Traubensäure in Weinsäure und Antiweinsäure.

Antiweinsäure,

Syn. Linksweinsäure,

nennen, zeigen nachstehende Differenzen:

Beide Säuren und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, aber in der Art, dass bei der Weinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Die wässerige Lösung der Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts $[a] = + 9^0 6'$, die Lösung der Antiweinsäure dreht sie nach links, und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Weinsäure nach rechts $[a] = - 9^0 6'$.

Merkwürdige Gegensätze der Weinsäure und Antiweinsäure.

Beide Säuren zeigen Pyroelektricität, die positive Elektricität zeigt sich aber immer an der Seite der Krystalle, an welcher sich die hemiëdrischen Flächen befinden, also bei beiden Säuren an den entgegengesetzten Seiten.

Bringen wir endlich Weinsäure und Antiweinsäure oder ihre Salze in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Weinsäure sei positive, die Antiweinsäure negative, und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen seiner Lösung in die Salze der Weinsäure und Antiweinsäure, und demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, und von denen endlich die einen die Polarisationsebene nach rechts, und die anderen nach links ablenken.

Auch bei den Amiden der Weinsäure und Antiweinsäure zeigt sich dieser Gegensatz; beide zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie, und wirken circumpolarisirend, aber entgegengesetzt.

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem weinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich, so wie man auch aus der Desoxalsäure durch Erhitzen Traubensäure erhält (vergl. unten).

Durch Fermente geht die Traubensäure in Antiweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt.

Optisch inactive Weinsäure. Optisch-inactive Weinsäure. Ausser der Traubensäure giebt es noch eine optisch unwirksame Weinsäure, die sich nicht in optisch-active Componenten spalten lässt. Sie entsteht bei stärkerem mehrstündigen Erhitzen von traubensaurem oder weinsaurem Cinchonin, bei der Behandlung der Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, beim Kochen von Weinsäure oder Traubensäure mit Salzsäure, und endlich bei der Behandlung von Sorbit mit Salpetersäure.

Pyrotraubensäure. Pyrotraubensäure $C_6H_4O_6$. Bei der trocknen Destillation der Traubensäure oder der Weinsäure bildet sich unter anderen Producten Pyrotraubensäure, eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich aber bei weiterem Erhitzen theilweise weiter zersetzt. Sie zerfällt nämlich dabei in Pyrotartrylsäure und Kohlensäure. Die Säure ist einbasisch und bildet Salze, die ohne Anwendung von Wärme dargestellt, krystallisirt erhalten werden, beim Abdampfen in der Wärme dagegen als amorphe gummiartige Massen zurückbleiben.

Die Pyrotraubensäure ist ihrer Formel nach der Glyoxalsäure homolog, ob die Homologie aber eine wahre ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Durch Reduction mittelst Jodwasserstoffs geht die Pyrotraubensäure in Milchsäure über. Jodwasserstoff erzeugt ebenfalls Milchsäure, dann Propionsäure.

Chinyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}H_{10}O_8$	$C_{14}\overset{IV}{H_6}O_4\}$

Das Radical der

Chinasäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{14}H_{10}O_8)O_2,\ 2\,HO$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{IV}{H_6}O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$

Chinasäure. Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, bei 155° C. schmelzend und beim Erkalten amorph erstarrend. In höherer Temperatur wird

die Chinasäure zersetzt; es bilden sich dabei Benzoësäure, Phenylalkohol, Phenylhydrür, Hydrochinon und Brenzcatechin. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether.

Mit Jodphosphor und Wasser erhitzt, verwandelt sie sich in Benzoësäure.

Innerlich genommen, erscheint sie im Harn als Hippursäure wieder.

Die Chinasäure kann als eine vieratomige aber zweibasische Säure betrachtet werden, wornach ihre Formel

$$\left.\begin{matrix} h_2 \\ C_{14}\overset{IV}{H}_6 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8$$

geschrieben werden muss. Sie bildet demnach zwei Reihen von Salzen, von denen namentlich die sauren leicht darstellbar sind. Sie sind in Wasser meist löslich. Auch ein Salz mit 4 Aeq. Blei ist dargestellt.

Vorkommen und Darstellung. Die Chinasäure kommt an Kalk und organische Basen gebunden in verschiedenen Chinarinden vor, ausserdem aber auch im Heidelbeerkraute: *Vaccinium myrtillus*, und in den Kaffeebohnen in nicht unbedeutender Menge.

Vorkommen und Darstellung.

Aus dem Heidelbeerkraut erhält man sie, indem man selbes mit Kalkmilch auskocht, aus der Lösung den chinasauren Kalk durch Alkohol fällt, den Niederschlag in essigsäurehaltigem Wasser löst, zur Fällung der Farbstoffe Bleizucker zusetzt, und das durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat bis zur Krystallisation des chinasauren Kalks eindampft. Der chinasaure Kalk wird zur Abscheidung der freien Säure durch Schwefelsäure zerlegt.

Zersetzungsproducte der Chinasäure.

Die Chinasäure ist besonders durch ihre Zersetzungsproducte interessant, die sie bei der Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien liefert. Wir werden die wichtigeren davon kurz beschreiben:

Chinon: $C_{12}H_4O_4$.

Chinon.

Behandelt man Chinasäure und ihre Salze mit Schwefelsäure und Braunstein, so gehen Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu gelben Krystallnadeln verdichten. Diese Krystallnadeln sind das Chinon.

Das Chinon bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die bei 100° C. schmelzen, bei höherer Temperatur sublimiren und in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die ätherische Lösung des Chinons zersetzt sich aber sehr rasch. Es ist indifferent.

Behandelt man Chinon bei Gegenwart von Wasser mit Reductionsmitteln, z. B. mit schwefliger Säure, so nimmt es 2 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in:

Hydrochinon: $C_{12}H_6O_4$.

Hydrochinon.

Die Bildung dieses Körpers veranschaulicht nachstehende Formelgleichung:

$$C_{12}H_4O_4 + 2SO_2 + 2HO = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3$$

Das Hydrochinon stellt farblose, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Identisch mit Hydrochinon ist das aus verschiedenen Pflanzen der Familie der Ericineen dargestellte Ericinon.

Behandelt man das Hydrochinon mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenchlorid, so geht es in eine Verbindung über, die man grünes Hydrochinon genannt hat, und die die empirische Formel $C_{24}H_{10}O_8$ hat.

Grünes Hydrochinon.

Dieser Körper stellt grüne, glänzende Krystalle dar, die einen den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlichen Schimmer zeigen, und durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallen.

Chinon und Hydrochinon geben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine braune und eine gelbe schwefelhaltige Verbindung: braunes Sulfohydrochinon: $C_{12}H_6S_2O_4$, und gelbes Sulfohydrochinon: $C_{24}H_{12}S_2O_8$.

Sulfohydrochinone.

Durch Behandlung des Chinons mit Chlor erhält man aus dem Chinon chlorhaltige Substitutionsproducte:

Chlorchinone.

Chlorchinon:	$C_{12}H_3Cl\,O_4$,	lange gelbe Nadeln, bei 100° C. schmelzend.
Dichlorchinon:	$C_{12}H_2Cl_2O_4$,	ähnliche Krystalle.
Trichlorchinon:	$C_{12}H\,Cl_3O_4$,	ebenso.
Perchlorchinon: (Chloranil)	$C_{12}\quad Cl_4O_4$,	blassgelbe, metallisch glänzende Blättchen, ohne Schmelzung

sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dieser Körper kann auch aus Salicylverbindungen und aus Indigo durch Behandlung derselben mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten werden..

So wie das Chinon nehmen auch die Chlorchinone bei der Einwirkung reducirender Agentien, namentlich der schwefligen Säure, Wasserstoff auf und verwandeln sich in Chlorhydrochinone.

Die eigentliche Constitution dieser Körper ist noch unbekannt.

Chelidonyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}HO_6$	$C_{14}\overset{\prime\prime\prime}{H}O_6\}$

Das hypothetische Radical der

Chelidonsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{14}HO_6)O_3, 3HO + 2$ aq.	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{\prime\prime\prime}{H}O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2$ aq.

Chelidonsäure.

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, und bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure in noch nicht studirte Producte, worunter eine

Säure. Die Chelidonsäure schmeckt und reagirt sauer, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, und bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

Chelidonsaure Salze.

Vorkommen und Darstellung. Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen und neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor.

Vorkommen und Darstellung.

Sie wird aus dem Safte der blühenden Pflanze gewonnen, indem man selben nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalze ausfällt, das gefällte chelidonsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das saure Filtrat mit Kreide sättigt, die Lösung des chelidonsauren Kalks zur Krystallisation verdunstet und das Kalksalz durch Salpetersäure zerlegt.

Neben der Chelidonsäure findet sich in Chelidonium majus zuweilen eine andere sublimirbare und krystallisirbare Säure: die Chelidoninsäure. Sie ist noch nicht näher studirt.

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.

Mekonyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{14}HO_8$	$C_{14}\overset{III}{H}O_8\}$

Das hypothetische Radical der

Mekonsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{14}HO_8)O_3\,3HO + 6\,aq.$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\overset{III}{H}O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 6\,aq.$

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen, glimmerartigen Schuppen, die bei 100° C. ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren, und sich in eine weisse, undurchsichtige Masse verwandeln. Die Mekonsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Mekonsäure.

Wird die Mekonsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwickelung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure, über:

Komensäure und Pyrokomensäure.

$$\underset{\text{Meconsäure}}{C_{14}H_4O_{14}} = \underset{\text{Komensäure}}{C_{12}H_4O_{10}} + C_2O_4$$

Auch beim Erhitzen der Mekonsäure auf 200° C. wird Komensäure gebildet; erbitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt von

Kohlensäure abermals eine Zersetzung vor sich, und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $C_{10}H_4O_6$:

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_{12}H_4O_{10}} = \underset{\text{Pyrokomensäure}}{C_{10}H_1O_6} + C_2O_4$$

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure in Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure.

Mekonsaure Salze.

Die Mekonsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 Aeq. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Mekonsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Mekonsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaure Salze.

Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Mekonsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Man benutzt dieses Verhalten der Mekonsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Mekonsaurer Kalk.

Sauren mekonsauren Kalk $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime\prime\prime}{H}O_8 \\ H_2.Ca \end{matrix}\right\} O_6 + 2\ aq.$ erhält man, indem man einen wässerigen Auszug des Opiums mit Ammoniak und Chlorcalcium fällt und mit Salzsäure genau neutralisirt.

Meconsaures Silberoxyd.

Mit Silber giebt die Mekonsäure ein neutrales $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime\prime\prime}{H}O_8 \\ Ag_3 \end{matrix}\right\} O_6$ und ein einfach saures Salz $\left.\begin{matrix} C_{14}\overset{\prime\prime\prime}{H}O_8 \\ H.Ag_2 \end{matrix}\right\} O_6$

Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen einer Mekonsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, ein weisser, pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales, gelbes Salz über, und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das mekonsaure Silberoxyd charakteristisch, und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Mekonsäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Mekonsäure ist ein Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*, eines sehr wichtigen Arzneimittels und heftigen Giftes.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt die Mekonsäure dar, indem man den wässerigen Auszug des Opiums mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und hierauf durch Zusatz von Chlorcalcium den mekonsauren Kalk ausfällt; man zersetzt diesen durch Salzsäure und erhält so die freie Mekonsäure.

Derivate der Mecon- und Komensäure.

Von den Derivaten des Mekonyls sind ferner noch Aethyl- und Diäthylmekonsäure dargestellt. Von der Komensäure auch eine Aminsäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar. Auch Chlor- und Bromsubstitutionsderivate sind bekannt.

Citryl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_5O_8$	$C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6$

Von diesem Radical sind mehrere Derivate bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Citronensäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{12}H_5O_8)O_3, 3HO + 2$ aq.	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{IV}{H}_4O_6 \\ H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 2$ aq.

Citronensäure.

Grosse, rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern, und beim Erhitzen auf 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Citronensäure schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Die wässerige Lösung der Citronensäure schimmelt leicht, und enthält dann Essigsäure.

Umsetzung der Citronensäure in Aconitsäure

Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen. Beim Erhitzen bis auf 175° C. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, und der Rückstand besteht aus Aconitsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_{12}H_8O_{14}} - 2HO = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_{12}H_6O_{12}}$$

und Itaconsäure,

Bei stärkerem Erhitzen bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton, und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid entstehen:

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_{12}H_6O_{12}} - C_2O_4 = \underset{\text{Itaconsäure}}{C_{10}H_6O_8}$$

$$\underset{\text{Itaconsäure}}{C_{10}H_6O_8} - 2HO = \underset{\text{Citraconsäureanhydrid}}{C_{10}H_4O_6}$$

in Oxalsäure und Essigsäure.

Mit Kalkhydrat geschmolzen wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_{12}H_8O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(C_4H_4O_4)}$$

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie ebenfalls in Oxalsäure und Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure liefert unter Entwickelung von schwefliger Säure ebenfalls Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aceton und eine nicht näher studirte Sulfosäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen

anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Runkelrüben, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet.

Darstellung.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt, und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit kohlensaurem Kalk, und zerlegt den sich dabei ausscheidenden citronensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab, und dampft die Lösung zur Krystallisation ab, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst.

Anwendung.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich der Kattundruckerei als Aetzmittel (*enlevage*), und ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen und Brauselimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Saturationen Anwendung.

Citronensaure Salze.

Citronensaure Salze.

Die Citronensäure ist eine vieratomige dreibasische Säure, und bildet daher drei Reihen von Salzen, deren allgemeine Formeln:

$$C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ M_3 \end{matrix}\right\}O_8 \qquad C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ H.M_2 \end{matrix}\right\}O_8 \qquad C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ H_2M \end{matrix}\right\}O_8$$

neutrale Salze — saure Salze — saure Salze

Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronsauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

Die Auflösungen der freien Citronensäure oder der citronensauren Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Neutrales citronensaures Kali.

Das neutrale citronensaure Kali

$$C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ K_3 \end{matrix}\right\}O_8 + 2\ aq.$$

bildet wasserhelle, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind; es wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten.

Neutrales citronensaures Natron.

Das neutrale citronensaure Natron

$$C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ Na_3 \end{matrix}\right\}O_8 + 11\ aq.$$

grosse rhombische an der Luft verwitternde Prismen. Wird wie das Kalisalz dargestellt.

Neutraler und saurer citronensaurer Kalk.

Neutraler citronensaurer Kalk

$$C_{12}\left.\begin{matrix} h \\ \overset{IV}{H_4}O_6 \\ Ca_3 \end{matrix}\right\}O_8 + 4\ aq.$$

scheidet sich beim Vermischen der Lösungen citronensaurer Alkalien mit Chlorcalciumlösung und Kochen als feines weisses Krystallpulver aus, welches in kaltem

Wasser löslicher als in heissem ist, in Salzsäure und Essigsäure ist es leicht löslich. Die Lösung des neutralen Salzes in Citronensäure giebt beim Eindampfen Blättchen des sauren Salzes

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ H.Ca_2 \end{matrix}\right\} O_8$$

Citronensäure-Aether und Aethersäuren.

Von Aethern und Aethersäuren der Citronensäure sind folgende zu erwähnen:

Citronensäure-Methyläther

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ (\overset{I}{C_2 H_3})_3 \end{matrix}\right\} O_8$$

wird als allmählich Krystalle bildendes Liquidum durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Citronensäure in Methylalkohol erhalten. Gleichzeitig bilden sich Methylcitronensäure und Dimethylcitronensäure.

Citronensäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ (\overset{I}{C_4 H_5})_3 \end{matrix}\right\} O_8$$

Gelbliche, ölige, nach Olivenöl riechende Flüssigkeit, bei 280° C. unter Zersetzung siedend, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Ammoniak allmählich Citramid.

Amylcitronensäure

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ H_2.\overset{I}{C_{10} H_{11}} \end{matrix}\right\} O_8$$

Bildet sich durch unmittelbare Einwirkung von Citronensäure auf Amylalkohol. Weiche, bei gelinder Wärme schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystallwarzen. Bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Auch eine Aethyl-Amylcitronensäure

$$\left.\begin{matrix} h \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ \overset{I}{C_4 H_5} \\ \overset{I}{C_{10} H_{11}} \\ H \end{matrix}\right\} O_8$$

wurde dargestellt.

Behandelt man neutralen Citronensäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man den

Acetylocitronensäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_4 H_3 O_2} \\ C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6 \\ (\overset{I}{C_4 H_5})_3 \end{matrix}\right\} O_8$$

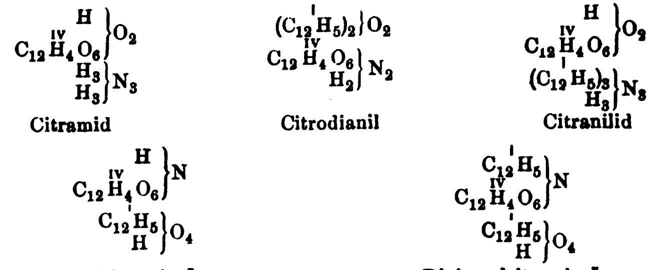
eine Verbindung, deren Existenz ein Beweis dafür ist, dass die Citronensäure in der That ausser den drei positiven durch Metalle vertretbaren H-Aequivalenten noch ein viertes negatives enthält, somit eine vieratomige Säure ist.

Ammoniakderivate des Citryls.

Citramid.

Von diesen sind mehrere dargestellt. Wir geben hier ihre Formeln, so wie sie sich gestalten, wenn man die Citronensäure als vieratomig, und daher ihr Radical als $C_{12}\overset{IV}{H}_4 O_6$ annimmt:

Citranilide, Anile und Anilsäuren.



Citramid Citrodianil Citranilid

Phenylcitraminsäure Diphenylcitraminsäure

Alle diese Derivate sind noch wenig studirt.

Aconityl

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_3O_6$	$C_{12}\overset{III}{H_3}O_6\}$

nennen wir das Radical der mit der Citronensäure in genetischem Zusammenhange stehenden

Aconitsäure.

Syn. Equisetsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{12}H_3O_6)O_3$, $3HO$	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{III}{H_3}O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Aconitsäure.

Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 140° C., und wird bei 160° C. in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure zerlegt (vergl. S. 443).

Die Aconitsäure ist **dreibasisch** und bildet mit Basen wie die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind leichter krystallisirbar wie die neutralen.

Der aconitsaure Kalk geht in wässeriger Lösung und mit Fermenten versetzt durch Gährung in **bernsteinsauren Kalk** über.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Aconitsäure findet sich in verschiedenen Aconitumarten, so namentlich in *Aconitum napellus*, ferner in *Equisetum fluviatile*.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175° C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein, und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk freiwillig ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure, und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft, und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

Säuren, welche aus der Citronensäure bei der trocknen Destillation derselben gebildet werden.

Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure: $C_{10}H_6O_8$ oder $C_{10}H_4O_6, 2HO$, oder $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{II}{H}_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ sind drei isomere und mit der Fumarsäure und Maleïnsäure wahrscheinlich homologe Säuren, von welchen die beiden ersteren gemeinschaftlich bei der trocknen Destillation der Citronensäure gebildet werden, während die letztere bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht.

Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure.

Die Citraconsäure krystallisirt in farblosen, vierseitigen, in Wasser leicht löslichen Säuren, die bei 80° C. schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Citraconsäureanhydrid übergehen. Die Säure ist zweibasisch, und bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen.

Citraconsäure.

Die Itaconsäure entsteht bei der trocknen Destillation der Citronensäure, aber auch, wenn Citraconsäure längere Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Sie unterscheidet sich von der Citraconsäure durch ihre Krystallform (Rhombenoctaëder) und durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser. In höherer Temperatur schmilzt sie zuerst und geht dann in Citraconsäureanhydrid über. Auch diese Säure ist zweibasisch.

Itaconsäure.

Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 208° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Die Säure ist ebenfalls zweibasisch.

Mesaconsäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nehmen alle drei Säuren direct 2 Aeq. H auf und verwandeln sich in Pyrotartrylsäure:

Nahe Beziehung dieser Säuren zur Pyrotartrylsäure.

$$C_{10}H_6O_8 + 2H = C_{10}H_8O_8$$

Citraconsäure / Itaconsäure / Mesaconsäure — Pyrotartrylsäure

Dieselbe Verwandlung erleiden sie beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° C.

Alle drei Säuren vereinigen sich ferner direct mit 2 Aeq. Brom und liefern drei isomere Säuren von der Formel der Dibrompyrotartrylsäure $C_{10}H_6Br_2O_8$, welche aber in ihren Eigenschaften wesentliche Unterschiede darbieten. Man hat diese Säuren Citra-, Ita- und Mesadibrompyrotartrylsäure genannt.

Behandelt man diese bromhaltigen Säuren mit Natriumamalgam, so wird das Brom eliminirt, H tritt an seine Stelle, und man erhält aus diesen drei verschiedenen Säuren eine und dieselbe Pyrotartrylsäure.

Die Itadibrompyrotartrylsäure liefert mit kohlensaurem Natron gekocht, unter Bildung von Bromnatrium eine neue Säure, die

Aconsäure $C_{10}H_4O_8$. Dieselbe stellt in Wasser leicht lösliche Krystalle dar; sie ist einbasisch und giebt mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare in Wasser lösliche Salze.

Aconsäure.

Citra- und Mesa-Dibrompyrotartrylsäure zerfallen beim Kochen mit Basen in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Monobromcrotonsäure (vgl. S. 280) nach der Formelgleichung:

$$C_{10}H_6Br_2O_8 = C_8H_5BrO_4 + C_2O_4 + HBr$$

Citradibrompyrotartrylsäure Bromcrotonsäure
Mesadibrompyrotartrylsäure

Mucyl und Saccharyl.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}H_8O_{12}$	$C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4$

Das Radical der

Schleimsäure.

Syn. Mucinsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$(C_{12}H_8O_{12})O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$

Schleimsäure.

Weisse, sich sandig anfühlende mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Kohlensäure und Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure, der trocknen Destillation unterworfen, geht sie in Pyroschleimsäure, $C_{10}H_4O_6$, und Kohlensäure über:

$$C_{12}H_{10}O_{16} = C_{10}H_4O_6 + 6HO + C_2O_4$$

Schleimsäure Pyroschleimsäure

Die Schleimsäure ist sechsatomig und zweibasisch, ihre Formel muss daher $\left.\begin{matrix}h_4\\C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ geschrieben werden.

Die bis nun dargestellten schleimsauren Salze sind meist neutrale, sie lösen sich nicht oder nur schwierig in Wasser.

Auch einige Aether und Aethersäuren der Schleimsäure hat man dargestellt. Sie bieten kein besonderes Interesse dar, wohl aber ist theoretisch-wichtig der Tetracetyloschleimsäure-Aethyläther:

$\left.\begin{matrix}(C_4\overset{I}{H_3}O_2)_4\\C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4\\(C_4\overset{I}{H_5})_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ farblose, stark glasglänzende Krystalle, bei 177° C. schmelzend und unzersetzt sublimirbar, leicht löslich in kochendem Alkohol.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chloracetyl auf Schleimsäureäthyläther. Sie liefert einen Beweis für die sechsatomige Natur der Säure.

Die Schleimsäure ist in der Natur fertig gebildet nicht nachgewiesen, sie bildet sich beim Kochen des Milchzuckers, Gummis und Pflanzenschleims (daher der Name) mit Salpetersäure, wobei auch Weinsäure gebildet wird. Vergl. S. 531.

Von sonstigen Verbindungen des Mucyls ist nur das Amid dargestellt.

Pyroschleimsäure: $C_{10} H_4 O_6$. Lange, weisse, bei 134° C. schmelzende, aber schon bei 100° C. sublimirende Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser oder Weingeist. Die Säure ist einbasisch. Bildet sich bei der trocknen Destillation der Schleimsäure und bei der Behandlung von Furfurol mit Silberoxyd. Pyroschleimsäure.

Furfurol $C_{10} H_4 O_4$.

(Aldehyd der Pyroschleimsäure.)

Man erhält das Furfurol (auch künstliches Ameisenöl genannt) durch Destillation von Mehl, Kleie, Sägespähnen, Leinölkuchen und anderer Stoffe mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali, und rectificirt, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, die durch Chlorcalcium entwässert werden. Furfurol.

So erhalten ist das Furfurol eine farblose, am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, bei 163° C. siedend. Das Furfurol riecht zimmtähnlich, färbt die Haut stark gelb, und löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether aber sehr leicht.

In Berührung mit Ammoniak verwandelt es sich sofort in Furfuramid: $C_{30} H_{12} N_2 O_6$,

$$\underset{\text{Furfurol}}{3 (C_{10} H_4 O_4)} + 2 N H_3 = \underset{\text{Furfuramid}}{C_{30} H_{12} N_2 O_6} + 6 HO$$

welches durch Salzsäure sich wieder in Furfurol und Ammoniak spaltet, durch Kochen mit Kali aber in die isomere Base Furfurin übergeht. Das Furfurin bildet farblose, kleine Prismen, ist geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 100° C., reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Es scheint eine Nitrilbase zu sein. Furfurin.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, und beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser wird es in Pyroschleimsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Furfurol}}{C_{10} H_4 O_4} + 2 Ag O = \underset{\text{Pyroschleimsäure}}{C_{10} H_4 O_6} + 2 Ag$$

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 2 Aeq. Schwefel auf, unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff, und geht in Thiofurfurol, $C_{10} H_4 O_2 S_2$, über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt es in Schwefelkohlenstoff, und in einen krystallisirbaren Körper von der Formel $C_{18} H_8 O_4$. Thiofurfurol.

Mit dem Furfurol wahrscheinlich identisch ist das durch Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Fucusol. Fucusol.

Zuckersäure.

Nach der Radicaltheorie: $(C_{12}H_8O_{12})O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{VI}{H_4}O_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_{12}$

Zuckersäure.

Spröde, amorphe, farblose Masse, zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Lösung lenkt (wenn die Säure aus Rohrzucker dargestellt wurde) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Färbt sich auf 100° C. erhitzt braun, reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung und aus Goldlösung Metall, und ist überhaupt sehr leicht zersetzbar.

Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure, Salpetersäure verwandelt sie zuerst in Weinsäure, dann in Oxalsäure.

Die Zuckersäure ist **zweibasisch** und bildet mit 1 und 2 Aeq. Metall saure und neutrale zum Theil krystallisirbare Salze; mit Blei liefert sie aber auch ein Salz mit 6 Aeq. Metall, wonach sie ebenfalls **sechsatomig** erscheint. Auch der **Aethyläther** und ein **Amid** sind dargestellt.

Die Zuckersäure bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker, Milchzucker, Stärkemehl, Mannit und anderen ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure.

Rhodizonsäure und Leukonsäure.

Diese beiden Säuren stehen in naher Beziehung zur Krokonsäure, sind aber noch ziemlich unvollkommen gekannt.

Rhodizonsäure.

Die **Rhodizonsäure** $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{III}{H}O_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagirt sauer, und färbt sich an der Luft allmählich gelb und roth. Beim Erwärmen wird sie zersetzt.

Sie scheint dreibasisch zu sein und bildet mit 2 und 3 Aeq. Metall roth gefärbte Salze, die theilweise grünen Reflex zeigen. Das Kalisalz ist in Wasser löslich.

Das Kalisalz erhält man aus der bei der Kaliumbereitung rückständigen schwarzen Masse, indem man selbe mit Alkohol, verdünntem Weingeist und Wasser unter vorsichtigem Zusatz einer Säure extrahirt.

Leukonsäure.

Leukonsäure $\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{III}{H_5}O_{12} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$

Gummiartige Masse, bei höherer Temperatur in Krokonsäure übergehend. Reductionsmittel wirken ebenso.

Liefert mit Basen Salze, die 1 und 3 Aeq. Metall enthalten. Dieselben sind meist gelb, schwer löslich und sehr unbeständig, indem sie namentlich bei Gegenwart von Alkalien in krokonsaure Salze übergehen.

Die Leukonsäure entsteht bei der Behandlung von Krokonsäure mit Chlor oder Salpetersäure:

$$\underbrace{C_{10}H_2O_{10}}_{\text{Krokonsäure}} + 2O + 6HO = \underbrace{C_{10}H_8O_{18}}_{\text{Leukonsäure}}$$

Vierter Abschnitt.

Haloidradicale.

Der Hauptrepräsentant dieser Radicale ist das Cyan C_2N, welches in seinem ganzen Verhalten die Salzbildner: Chlor, Brom und Jod so vollständig nachahmt, dass es von manchen Chemikern in der anorganischen Chemie bei diesen abgehandelt wird. Die Eigenschaften, die wir im ersten Theile dieses Werkes S. 237 als den Salzbildnern zukommend hervorgehoben haben, kommen in der That alle auch dem Cyan zu. Es verbindet sich mit Metallen direct zu Cyanmetallen, die sich ganz wie Haloidsalze verhalten, und von denen einige sogar mit den Chlor-, Brom- und Jodmetallen isomorph sind, es vereinigt sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure, die vollkommen den Charakter der Wasserstoffsäuren zeigt, und es sind in dieser Säure: der Blausäure, ähnlich wie in der Salzsäure gleiche Volumina Cyan und Wasserstoff ohne Verdichtung vereinigt.

Worin sich das Cyan, abgesehen von seiner Zusammengesetztheit, von den anorganischen Salzbildnern unterscheidet, ist seine Neigung, unter gewissen Bedingungen mit Metallen metallhaltige eigenthümliche Radicale zu bilden, deren Verbindungsverhältnisse bis zu einem gewissen Punkte zwar denen des Cyans gleichen, in anderen Beziehungen aber wesentlich davon abweichen, — und die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit vieler seiner Verbindungen.

Wir handeln hier die folgenden Radicale und ihre Verbindungen ab:

Cyan . . . . $\overset{I}{C_2}N$

Dicyan . . . . $\overset{II}{C_4}N_2$

Tricyan . . . $\overset{III}{C_6}N_3$

Mellan . . . . $\overset{III}{C_{18}}N_{13}$

Ferner die metallhaltigen Radicale:

Ferrocyan . . $C_6 \overset{\text{II}}{N_3} Fe$

Ferridcyan . . $C_{12} \overset{\text{III}}{N_6} Fe_2$

Cobaltidcyan . $C_{12} \overset{\text{III}}{N_6} Co_2$

Platinocyan . . $C_4 \overset{\text{I}}{N_2} Pt$

Nitroferridcyan $C_{10} N_5 . \overset{\text{II}}{(N O_2)} Fe_2$

Alle diese Radicale unterscheiden sich von den bis nun abgehandelten dadurch, dass sie keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff, wohl aber Stickstoff enthalten, sie sind Kohlenstickstoffradicale; in dieser Zusammensetzung ist es begründet, dass ihre Verbindungen bei gewissen Veranlassungen mehr oder weniger leicht in Carbonylverbindungen und Ammoniak sich umsetzen, ja dass man, wie dies weiter unten näher erläutert wird, einige ihrer Verbindungen, wenn man gewisse Reactionen vorzugsweise im Auge hat, als Ammoniakderivate des Carbonyls auffassen kann, während andere als sogenannte Nitrile erscheinen.

Cyan.

Symb. Cy.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_2 N = 1$ Atom in Verbindungen	$\left.\begin{matrix} C_2 \overset{\text{I}}{N} \\ C_2 \overset{\text{I}}{N} \end{matrix}\right\}$ 2 Atome zu einem Molekül vereinigt.
	Freies Cyan.

Cyan.

Das Cyan, ein einatomiges Radical, ist im isolirten Zustande bekannt. Seine Eigenschaften sind folgende:

Eigenschaften.

Farbloses, coërcibeles Gas von 1,806 specif. Gew. und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruch. Bei einem Drucke von nahezu 3 Atmosphären wird es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 35° C. eisähnlich erstarrt. Das Gas ist brennbar, und verbrennt angezündet mit schöner purpurfarbener Flamme unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kohlensäure. In Wasser und Alkohol ist es löslich, in besonders reichlicher Menge in letzterem, der sein 22 faches Volumen Cyangas absorbirt. In Lösung zersetzt sich dasselbe aber allmählich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Harnstoff. Diese Zersetzung erfolgt unter Betheiligung der Elemente des Wassers, welche sich mit dem Cyan vereinigen.

Synthetische Bildungsweisen des Cyans.

Bildung. Das Cyan kann nicht auf directem Wege aus Kohlenstoff und Stickstoff erzeugt werden, und der Ausgangspunkt für seine Darstellung sind stets gewisse Cyanmetalle. Diese aber bilden sich auf mehrfache Weise:

1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu Cyan, welches an das Alkalimetall tritt und damit ein Cyanmetall bildet.
2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkalis die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und es wird Cyankalium gebildet.
3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.
4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statu nascendi* zu vereinigen, und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetall vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische; als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyan und Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstofffreier durch Salpetersäure, bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Weise, das Cyangas darzustellen, ist eine der Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd (vgl. Bd. I, S. 75) vollkommen analoge. Man erhitzt nämlich Quecksilbercyanid, welches dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfällt. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung des Cyans kann auch derselbe Apparat dienen, den man zur Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd anzuwenden pflegt. Bei der Darstellung des Cyans bleibt in der Retorte ein brauner pulverförmiger Körper zurück, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Cyan selbst. Erhitzt man ihn, so geht er wirklich in Cyangas über. Man hat ihn Paracyan genannt.

Paracyan.

Verbindungen des Cyans.

Verbindungen des Cyans.

Das Cyan ist ein einatomiges Radical, dessen Verbindungen sich denen der übrigen Salzbildner: Chlor, Brom und Jod, vielfach analog verhalten. Wir werden daher die Cyanverbindungen auch in ähnlicher Ordnung abhandeln, wie wir die der Salzbildner abgehandelt haben.

Cyan und Wasserstoff.

So wie das Chlor verbindet sich auch das Cyan nur in einem einzigen Verhältniss mit Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten zu einer Wasserstoffsäure, zur Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure.

Cyanwasserstoffsäure.

Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffsäure.

Syn. Blausäure, *Acidum hydrocyanicum.*

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2N, H	$\left.\begin{matrix} \overset{\text{I}}{C_2N} \\ H \end{matrix}\right\}$

Eigenschaften der wasserfreien Blausäure.

Die reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit von 0,697 specif. Gew. bei 18°C. Sie siedet schon bei 26,5° C. und erstarrt bei — 15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden, betäubenden, bittermandelölähnlichen Geruch, und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon ihre Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Die Cyanwasserstoffsäure brennt angezündet mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich.

Sie ist eines der furchtbarsten Gifte.

Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählig zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt.

Die Blausäure geht unter Aufnahme von 4 HO in ameisensaures Ammoniak über, und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. HO in ameisensaures Ammoniumoxyd über:

$$\underset{\text{Blausäure}}{C_2N, H} + 4\,HO = \underset{\text{ameisensaures Ammoniumoxyd}}{H_4NO, C_2HO_3}$$

und umgekehrt geht das ameisensaure Ammoniumoxyd beim Erhitzen unter Verlust von 4 Aeq. HO in Cyanwasserstoffsäure über:

$$\underset{\text{ameisensaures Ammoniumoxyd}}{H_4NO, C_2HO_3} - 4\,HO = \underset{\text{Blausäure}}{C_2N, H}$$

Man kann also Blausäure in ameisensaures Ammoniumoxyd verwandeln und umgekehrt. Da man Nitrile (vergl. S. 91) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumoxydsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 4 Aeq. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und demgemäss ihre Formel auch wohl $\overset{\text{III}}{C_2H}\}N$ schreiben. Das heisst, bei gewissen Reactionen erscheint sie als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Formonyls $\overset{\text{III}}{C_2H}$, bei anderen aber als die H-Verbindung des Radicals Cyan C_2N.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt die Blausäure in Methylamin:

$$\underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + 4H = \underset{\text{Methylamin.}}{C_2H_5N}$$

Cyanwasserstoff- und Wasserstoffgas über Platinschwarz geleitet, vereinigen sich ebenfalls zu Methylamin, gleichzeitig wird Methylamin-Platincyanür gebildet.

Verdünnte officinelle Blausäure. Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig, und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1 — 2 Proc. wasserfreie Blausäure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählig von selbst unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Durch Zusatz von einer höchst geringen Menge von Mineralsäuren wird sie haltbarer.

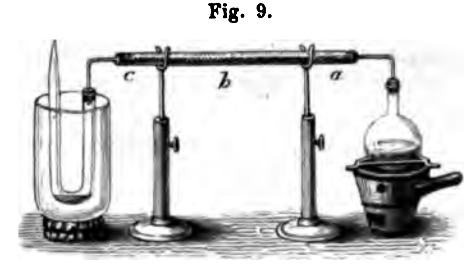
Mit den Metalloxyden setzt sich die Cyanwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen. Vorkommen. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

Blausäurehaltige officinelle Präparate.

Darstellung der wasserfreien Blausäure. Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt, und die frei werdende Cyanwasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 9 versinnlicht den ganzen Apparat.

Fig. 9.



Der Vorgang findet in folgender Weise statt:

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy$$

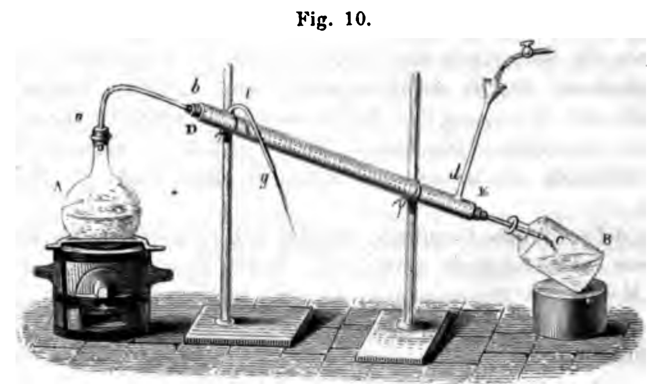
Auch erhält man zweckmässig wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:

$$HgCy + HS = HgS + HCy$$

Darstellung der verdünnten Blausäure.

Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, Fig. 10, und fängt das Destillat in der Flasche *B* auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke, man verdünnt es, nachdem man seine Stärke

Fig. 10.



ermittelt hat, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyankalium S. 584) erläutern.

Erkennung der Blausäure.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxydlösung, hierauf kaustisches Kali und dann Salzsäure im Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau absetzen.

Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Haloidsalze des Cyans.

Cyanmetalle.

Cyanmetalle.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze, und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen.

Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases auf das Metall, so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, — theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Metalloxyde: $MO + HCy = MCy + HO$, und durch doppelte Zersetzung; $AgO, NO_5 + KCy = AgCy + KO, NO_5$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle endlich reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel (vgl. Bd. I, 2. Aufl. S. 273). Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma und ihre Lösungen zersetzen sich allmählig ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, und nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:

$$NaCy + SO_3, HO = HCy + NaO, SO_3$$

Doppelcyanüre.

Eine Eigenthümlichkeit der Haloidsalze des Cyans ist ihre Neigung unter einander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanüre der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyanüren der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:

$$KCy + AgCy = KCy, AgCy; \; KCy + NiCy, = KCy, NiCy$$

u. s. w.

Einige dieser Doppelcyanüre werden durch Säuren in der Kälte unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, und dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanüre, sind giftig, und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Metallhaltige Radicale.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan als solches enthalten, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen, und deren Verbindungen nicht giftig sind.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium.

Cyankalium. Kalium cyanatum: KCy. In feuchter Luft zerfliessliche, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche, farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Er-

kalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig, und reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von ameisensaurem Kali. Es ist ein vielfach gebrauchtes Reductionsmittel, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in cyansaures Kali übergeht.

Das Cyankalium bildet sich durch Verbrennen des Kaliums in Cyangas, beim Glühen von Kalium oder kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, und auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyankalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trocknem kohlensaurem Kali in einem eisernen Tiegel.

Cyannatrium.

Cyannatrium: NaCy, verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie das Chlornatrium dem Chlorkalium.

Cyanammonium.

Cyanammonium: $NH_4 . Cy$. Farblose Würfel, bei 36° C. sich verflüchtigend, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt, und bildet sich auch, wenn Ammoniakgas über rothglühende Kohle geleitet wird.

Cyannickel.

Cyannickel: NiCy. Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze.

Cyanzink.

Cyanzink. *Zincum cyanatum*: ZnCy. Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Giebt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.

Eisencyanür und Cyanid.

Eisencyanür: FeCy, und Eisencyanid: Fe_2Cy_3, sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Man kann sie aber in Verbindungen annehmen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Cyanquecksilber.

Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid. *Hydrargyrum cyanatum*: HgCy. Das Cyanquecksilber stellt grosse, farblose, quadratische Säulen dar, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch wenngleich schwieriger in Weingeist lösen, und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient.

Salpetersäure löst das Quecksilbercyanid ohne Zersetzung auf, Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt.

Das Quecksilbercyanid ist höchst giftig, wird aber auch als Arzneimittel angewendet.

Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen zu Doppelsalzen, die krystallisirbar sind, und auf 2 Aeq. Cyanquecksilber 1 Aeq. Chlor-, Brom oder Jodmetall enthalten. Auch mit mehreren Sauerstoffsalzen, wie salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, verbindet es sich zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure und Abdampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber.

Cyansilber: AgCy. Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen

flockigen Niederschlags, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er dagegen leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung, und lässt metallisches Silber und Paracyansilber zurück.

Kupfercyanür und Cyanid.

Kupfercyanür: Cu_2Cy, und Kupfercyanid: $CuCy$. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwickelung von Cyan weiss, und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen.

Goldcyanür und Cyanid.

Goldcyanür: $AuCy$, und Goldcyanid: $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle.

Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyanüren einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 557 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen:

Cyannickelkalium.

Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium: $NiCy, KCy$, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels im überschüssigen Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsflüssigkeit.

Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium: $AgCy, KCy$. Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung und Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet.

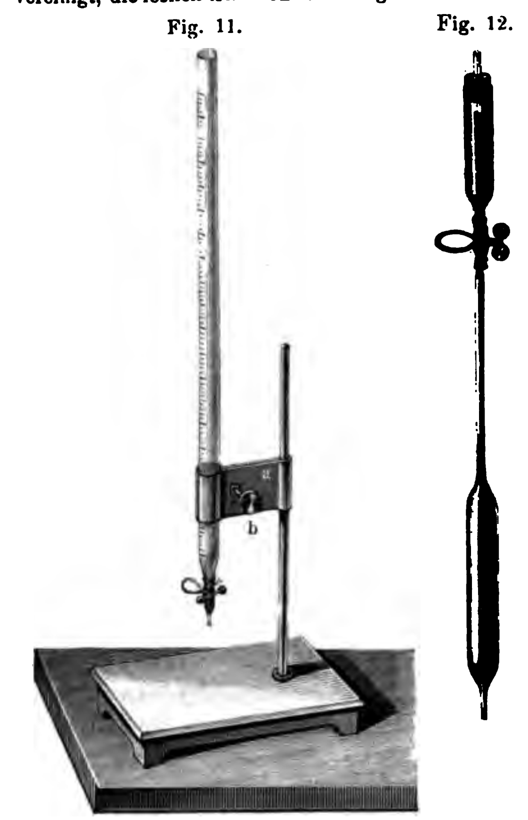
Liebig's Methode, den Gehalt der officinellen Blausäure zu bestimmen.

Die Existenz dieser Doppelverbindung liegt ferner einer von Liebig ersonnenen, sehr einfachen und sicheren Methode zu Grunde, den Gehalt der officinellen Blausäure zu ermitteln.

Versetzt man nämlich eine genau gemessene Menge der officinellen Blausäure mit Kali bis zur vollkommenen Sättigung, und fügt hierauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, so entsteht anfänglich eine Trübung, die beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, indem sich das anfangs gebildete Cyan-

silber mit dem Cyankalium zur Doppelverbindung Cyansilberkalium: Ag Cy, Ka Cy, vereinigt, die löslich ist. Von dem Augenblicke an aber, wo sich sämmtliches Cyan in dieser Doppelverbindung befindet, bringt jeder weiter zugesetzte Tropfen von Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber hervor. Um sämmtliches Cyan aber in dieses Doppelcyanür überzuführen, muss auf zwei Aequivalente vorhandenen Cyans ein Aequivalent Silber der Lösung zugesetzt werden, oder was dasselbe ist: ein Aequivalent Silber in der bis zur Erzeugung eines bleibenden Niederschlags verbrauchten Silberlösung entspricht zwei Aequivalenten Blausäure in der geprüften officinellen Blausäure, denn die Verbindung Ag Cy, K Cy enthält 1 Aeq. Ag auf 2 Aeq. Cyan. Kennt man daher den Gehalt der Silberlösung, die man anwendet, ist dieselbe titrirt, und setzt man dieselbe aus einer Bürette der genau gewogenen oder gemessenen, mit Kali übersättigten Blausäure zu, so kann man aus dem Volumen der verbrauchten Silberlösung den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier leicht berechnen (Fig. 11). Für je 108 Gewichtstheile Silber (1 Aeq.) in der verbrauchten Lösung werden nämlich in der geprüften Blausäure 54 Gewthle. (2 Aeq.) wasserfreie Säure enthalten sein. Wäre z. B., wie es zweckmässig ist, die Silberlösung so titrirt, dass 1000 CC. derselben 10,8 Grm. Silber enthielten, so entspräche 1 CC. 0,0108 Grm. Silber, und für je 1 CC. dieser Lösung, die bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags verbraucht wären, wären in der officinellen Blausäure 0,0054 Cyanwasserstoffsäure enthalten.

Fig. 11. Fig. 12.



Um sich bei dem Abmessen der Blausäure mittelst einer Pipette dagegen zu schützen, dass man nicht durch unvorsichtiges Saugen Blausäure in den Mund bekommt, benutzt man zweckmässig die Pipette Fig. 12. Diese graduirte Pipette trägt am oberen Ende ein mit Glaubersalz und Kalkhydrat gefülltes Röhrchen, welches mittelst eines Kautschukrohrs mit der Pipette verbunden ist, und durch einen Quetschhahn davon abgeschlossen werden kann. Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man bis über die Marke an, lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns bis an den Nullpunkt der Theilung auslaufen, und bringt hierauf das genau gemessene Volumen in das dafür bestimmte Gefäss.

Auch zur Prüfung blausäurehaltiger Wässer: *Aqua Amygdalar. amar.* — *Lauro-cerasi* u. s. w. kann dieses Verfahren Anwendung finden; da diese Wässer aber

meist trübe sind, wodurch die Beurtheilung des Endes der Operation erschwert wird, so setzt man so viel starken Weingeist zu, bis das Wasser klar geworden ist.

Kupfercyanür-Cyanammonium.

Kupfercyanür-Cyanammonium: Cu_2Cy, NH_4Cy. Diese Doppelverbindung bildet sich, wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt. Hierbei verschwindet die anfänglich entstehende blaue Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks so lange, bis die aus gleichen Aequivalenten bestehende Doppelverbindung gebildet ist. Jeder weiter zugesetzte Tropfen der Kupferlösung bringt eine bleibende Bläuung hervor. Dieses Verhältniss hat man ebenfalls zu einer Methode der Gehaltsbestimmung der officinellen Blausäure, und namentlich der trüben blausäurehaltigen Wässer benutzt, die aber weniger genau ist, wie die Silberprobe.

Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsflüssigkeit enthalten.

Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür: $AuCy, KCy$, und Goldcyanid-Cyankalium: $AuCy_3, KCy$, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewandt. Alle diese Doppelcyanüre sind ebenfalls heftige Gifte.

Haloidäther des Cyans. Nitrile.

Methylcyanür.

Methylcyanür: C_2H_3, Cy. Farblose, bei 77° C. siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Wird erhalten, indem man Cyankalium mit methylschwefelsaurem Kali, oder essigsaures Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. Durch kochende Kalilauge wird es in der That in Essigsäure und Ammoniak verwandelt.

Durch seine Darstellung aus essigsaurem Ammoniumoxyd: $NH_4O, C_4H_3O_3 - 4HO = C_2H_3, C_2N$, und sein Verhalten zu Kalilauge erscheint das Methylcyanür als das Nitril der Essigsäure: als Acetonitril und erhält, betrachtet man es von diesem Standpunkte, die Formel

Ist Acetonitril.

$$\overset{III}{C_4}H_3\} N$$

d. h. es ist die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals Acetonyl.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Aethylamin über:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{C_4H_3N} + 4H = \underset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N}$$

Aethylcyanür

Aethylcyanür: C_4H_5, Cy. Oelige, angenehm riechende, ätherische Flüssigkeit, bei 82° C. siedend, schwer löslich in Wasser. Wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium und einer eigenthümlichen polymeren organischen Base, des Cyanäthins: $C_{18}H_{15}N_3$, zersetzt.

Durch Säuren und durch Alkalien wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak verwandelt.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es in Propylamin:

$$\underset{\text{Propionitril}}{C_6H_5N} + 4H = \underset{\text{Propylamin}}{C_6H_9N}$$

Man erhält das Aethylcyanür durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, oder von propionsaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid.

Ist Propionitril.

Das Aethylcyanür ist demnach Propionitril: $\overset{III}{C_6}H_5\} N$, d. h. pro-

pionsaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. Wasser, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $\overset{III}{C_6}H_5$.

Propylcyanür

Propylcyanür: C_6H_7, Cy. Nach Bittermandelöl riechende, bei 118°C. siedende Flüssigkeit, die durch Destillation von buttersaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, und durch Kalilauge in Buttersäure und Ammoniak übergeführt wird. Das Propylcyanür ist demnach das Nitril der Buttersäure, Butyronitril $\overset{III}{C_8}H_7\}N$ oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $\overset{III}{C_8}H_7$.

ist Butyronitril.

Butylcyanür

Butylcyanür: C_8H_9, Cy. Farbloses, dünnflüssiges, leichtes, aromatisch riechendes Oel, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 125°C. siedend. Durch Kalilauge wird es in Baldriansäure und Ammoniak verwandelt.

findet sich unter den Oxydationsproducten der Albuminate und des Leucins.

Man erhält es bei der Destillation des Valeramids mit Phosphorsäureanhydrid, es bildet sich aber auch bei der Oxydation des Leims und Käsestoffs mit Chromsäure und bei der Behandlung des Leucins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Es ist Valeronitril.

Das Butylcyanür ist Valeronitril $\overset{III}{C_{10}}H_9\}N$, d. h. valeriansaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. HO, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $\overset{III}{C_{10}}H_9$.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es sich in Amylamin:

$$\underset{\text{Valeronitril}}{C_{10}H_9N} + 4H = \underset{\text{Amylamin}}{C_{10}H_{13}N}$$

Amylcyanür

Amylcyanür: $C_{10}H_{11}, Cy$. Leicht bewegliches, bei 146°C. siedendes, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum, welches durch Kalilauge in Ammoniak und Capronsäure übergeführt wird.

Wird durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

ist Capronitril.

Es erscheint als Capronitril $\overset{III}{C_{12}}H_{11}\}N$.

Allylcyanür

Allylcyanür: C_6H_5, Cy. Leicht bewegliches, farbloses, lauchartig riechendes Oel von 0,839 specif. Gew. und bei 118°C. siedend. Durch Kali setzt es sich in Crotonsäure und Ammoniak um. Es erscheint demnach als

ist Crotonitril.

Crotonitril: $\overset{III}{C_8}H_5\}N$. Ist im rohen Senföl des Handels enthalten, und kann aus myronsaurem Kali dargestellt werden.

Phenylcyanür

Phenylcyanür: $C_{12}H_5, Cy$. Farbloses, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes, bei 191°C. siedendes Liquidum, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Kalilauge wird es in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt, und erscheint auch durch seine Darstellung: trockne Destillation des benzoësauren Ammoniaks als

ist Benzonitril.

Benzonitril:

$$C_{14}H_5N \text{ oder } \overset{III}{C_{14}}H_5\}N.$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Benzonitril in eine dem Toluidin isomere Base über:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_{14}H_5N} + 4H = \underset{\text{neue Base}}{C_{14}H_9N}$$

Mit Schwefelwasserstoff giebt es Sulfobenzamid: $C_{14}H_7NS_2$, und mit Salpetersäure Nitrobenzonitril: $C_{14}H_4.(NO_4)N$.

Cumylcyanür: $C_{18}H_{11}, Cy$. Bei 239° C. siedende, aromatisch riechende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Bildet sich bei der trocknen Destillation des cuminsauren Ammoniaks, und kann demnach als Cumonitril: $\overset{'''}{C_{20}}H_{11}\}N$ betrachtet werden.

Cumylcyanür ist Cumonitril.

Auch ein Benzylcyanür: $C_{14}H_7, Cy$, ist dargestellt, welches durch Alkalien sich in Alpha-Toluylsäure und Ammoniak spaltet, und daher als Nitril der Alpha-Toluylsäure betrachtet werden kann.

Benzylcyanür ist Tolunitril.

Die Haloidäther des Cyans zeigen demnach ein Doppelgesicht. Von einem Standpunkte aus erscheinen sie als die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, von einem anderen als Nitrile, d. h. als die Stickstoffverbindungen dreiatomiger Radicale oder als Ammoniumoxydsalze — 4 Aeq. HO.

Sie haben also gewissermaassen zwei rationelle Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}H_3\\ \overset{|}{C_2}N\end{matrix}\right\} = \overset{'''}{C_4}H_3\Big\}N;\quad \left.\begin{matrix}\overset{|}{C_8}H_9\\ \overset{|}{C_2}N\end{matrix}\right\} = \overset{'''}{C_{10}}H_9\Big\}N;\quad \left.\begin{matrix}\overset{|}{C_{12}}H_5\\ C_2\,N\end{matrix}\right\} = \overset{'''}{C_{14}}H_5\Big\}N,$$

je nachdem man dabei das eine oder das andere Verhalten vorzugsweise ins Auge fasst.

Von den Cyanüren der Säureradicale erwähnen wir:

Cyanüre von Säureradicalen.

Acetylcyanür $\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_4H_3O_2}\\ Cy\end{matrix}\right\}$. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorür bei höherer Temperatur. Farblose, bewegliche, bei 93° C. siedende, in Wasser unter Zersetzung lösliche, nach Blausäure und Essigsäure riechende Flüssigkeit. In Berührung mit Kali oder mit Natrium verwandelt es sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in ein in Wasser unlösliches Oel, dasselbe gesteht bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstand zu einer krystallinisch-strahligen Masse.

Acetylcyanür.

Benzoylcyanür: $\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_{14}H_5O_2}\\ Cy\end{matrix}\right\}$. Man erhält dasselbe bei der Destillation von Quecksilbercyanid mit Benzoylchlorür als eine in der Vorlage krystallinisch erstarrende Masse von zu Thränen reizendem Geruch, welche bei 31° C. schmilzt, und bei 206° C. siedet.

Benzoylcyanür.

Cyan und Sauerstoff.

Cyansäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2NO, HO	$\left.\begin{matrix} C_2\overset{I}{N} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Cyansäure.

Die Cyansäure stellt eine farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit dar von stark saurer Reaction und schwachem, an den der concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase.

Die Cyansäure ist im freien Zustande eine sehr wenig beständige Verbindung. Bei 0^0 C. erhält sie sich einige Zeit lang, allein schon wenige Grade über 0^0 verwandelt sie sich, indem sie sich stark dabei erhitzt, in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat, und welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahrscheinlich polymeren Verbindungen willkührlich ineinander verwandeln kann.

Cyamelid

geht bei Berührung mit Wasser in doppeltkohlensaures Ammoniak über.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald, indem sie sich in doppeltkohlensaures Ammoniak verwandelt:

$$\underset{\text{Cyansäure}}{C_2NHO_4} + 2HO = NH_3, 2CO_2$$

In ätherischer Lösung hält sie sich einige Zeit.

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen die cyansauren Salze.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der Behandlung des Cyans mit Bleisuperoxyd, oder wenn man Cyangas in Kalilauge leitet: $2C_2N + 2KO = K, C_2N + KO, C_2NO$. Cyansaure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, Behandlung mit Ozon, oder andere Oxydationsmittel.

Das einfachste Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkälteten Vorlage zu verdichten.

Cyansaure Salze.

Cyansaure Salze. Die cyansauren Alkalien sind in Wasser löslich, und sind, vollkommen trocken, feuerbeständig. Ihre Auflösungen werden durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze weiss, durch Kupferoxydsalze aber grünbraun gefällt. Es gelingt nicht, durch stärkere Säuren die Cyansäure daraus unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, und schwefelsaures Ammoniak bleibt in Lösung.

Cyansaures Kali $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}N\\K\end{matrix}\right\}O_2$

Cyansaures Kali.

Glänzende, denen des chlorsauren Kalis ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässeriger Lösung, besonders rasch in der Wärme, in *Ammoniak und kohlensaures Kali* zersetzen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es, und geht mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung in kohlensaures Kali über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewicht trocknen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansaure Kali auflöst, und beim Erkalten herausfallen lässt.

Das cyansaure Kali ist der Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.

Cyansaures Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}N\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$

Cyansaures Ammoniumoxyd.

Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kalis mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingeengten Lauge *Harnstoff*, auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich *nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt*. Dies machen die einander gegenüber gestellten Formeln des cyansauren Ammoniumoxydes und Carbamides anschaulich:

Dieses Salz geht beim Abdampfen seiner Lösungen in Carbamid (Harnstoff) über.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}N\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2O_2}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Cyansaures Ammoniumoxyd — Harnstoff

Auch bei dieser Umlagerung macht sich wieder das Doppelgesicht der Cyanverbindungen, und ihre nahe Beziehung zum Carbonyl und dem Ammoniaktypus geltend.

Die Cyansäure kann auch als Carbimid aufgefasst werden.

In der That, wenn man vorzugsweise ins Auge fasst, dass bei verschiedenen Reactionen ebensowohl die freie Cyansäure, wie auch die cyansauren Salze durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, so kann man die Cyansäure

als das *Imid der Kohlensäure* oder als *Carbimid* $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2O_2}\\H\end{matrix}\right\}N$

betrachten, wodurch die oben erwähnten Uebergänge auf das Schlagendste erläutert werden.

Aether der Cyansäure.

Wir erwähnen hier besonders:

Cyansaures Methyl (Cyansäure-Methyläther) $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2}N\\\overset{\prime}{C_2}H_3\end{matrix}\right\}O_2$

Cyansaures Methyl

Durch Destillation von cyansaurem und methylschwefelsaurem Kali gewonnen. Sehr flüchtiges Liquidum, das sich mit Wasser sogleich in *Kohlensäure und Dimethylcarbamid* umsetzt.

wird durch Kali in Kohlensäure und Methylamin verwandelt.

Kali verwandelt es in Kohlensäure und Methylamin.

Auch diese Umsetzung wird klar, wenn man die Cyansäure als Carbimid auffasst, dann ist der Cyansäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2O_2} \\ \overset{\prime}{C_2H_3} \end{matrix}\right\} N$, Methylcarbimid und die Umsetzung erfolgt nach der typischen Formelgleichung:

$$\underset{\text{Methylcarbimid}}{\left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2O_2} \\ \overset{\prime}{C_2H_3} \end{matrix}\right\} N} + \underset{\text{Kalihydrat (2 Aeq.)}}{\left.\begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4} = \underset{\text{Kohlensaures Kali}}{\left.\begin{matrix} K_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_2O_2} \end{matrix}\right\} O_4} + \underset{\text{Methylamin}}{\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2H_3} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}$$

Cyansaures Aethyl. Cyansäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2N} \\ \overset{\prime}{C_5H_4} \end{matrix}\right\} O_2$

Cyansaures Aethyl.

Wird durch Destillation von cyansaurem Kali und äthylschwefelsaurem Kali dargestellt. Leicht bewegliche, bei 60° C. siedende Flüssigkeit, von heftigem zu Thränen reizendem Geruch. Wasser zerlegt es in **Kohlensäure** und **Diäthylcarbamid**, Kali in **Kohlensäure** und **Aethylamin**.

Kali führt es in Kohlensäure und Aethylamin über

Mit Alkohol vereinigt es sich zu **Aethylcarbaminsäure-Aethyläther**.

Cyansaures Amyl. Cyansäure-Amyläther $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2N} \\ \overset{\prime}{C_{10}H_{11}} \end{matrix}\right\} O_2$

Cyansaures Amyl.

Wird in analoger Weise dargestellt, und erleidet analoge Zersetzungen wie die beiden vorhergehenden.

Cyan und Salzbildner.

Cyanchlorür. Chlorcyan $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2N} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Chlorcyan.

Farbloses, coërcibles, **sehr giftiges** Gas von stechendem Geruch. Bei — 15° C. verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, bei — 180° C. in lange durchsichtige Nadeln. Das Gas ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren erwärmt, geht es in Dicyanchlorür über (s. unten).

Man erhält das Chlorcyan, indem man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber oder in eine wässerige Lösung von Cyankalium leitet, und das entweichende Cyanchlorür durch eine Kältemischung verdichtet.

Cyanbromür. Bromcyan $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2N} \\ Br \end{matrix}\right\}$

Bromcyan.

Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Lange Nadeln, über 16° C. schmelzend, bei + 15° C. aber schon verdampfend, von durchdringendem Geruch, in Wasser und Alkohol löslich und sehr giftig.

Cyanjodür. Jodcyan $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N} \\ J\end{matrix}\right\}$

Jodcyan.

Wird durch Sublimation eines Gemenges von Cyanquecksilber und Jod dargestellt.

Lange, glänzende, durchdringend riechende Nadeln, bei 45°C. sich verflüchtigend. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich, und äusserst giftig.

Cyan und Schwefel.

Thiocyansäure.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2NS_2,H	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N} \\ H\end{matrix}\right\}S_2$

Thiocyansäure. Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Einige Chemiker nehmen in dieser Verbindung und ihren Derivaten ein gepaartes Radical: Schwefelcyan oder Rhodan an, und dieser Anschauung zu Folge wäre die Formel der Thiocyansäure:

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N}\,S_2 \\ H\end{matrix}\right\}$, d. h. dieselbe wäre Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Wir geben der Formel: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N} \\ H\end{matrix}\right\}S_2$ den Vorzug, wodurch die Thiocyansäure als ein Analogon der Thiacetsäure u. s. w. erscheint.

Farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, saurem Geschmack und stechendem an den der Essigsäure erinnernden Geruch. Die Thiocyansäure löst sich in Wasser, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über.

Man erhält diese Verbindung, indem man thiocyansaures Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Thiocyansaure Salze. Schwefelcyanmetalle.

Thiocyansaure Salze.

Ihre allgemeine Formel ist nach den beiden Theorien:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N}.S_2 \\ M\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2N} \\ M\end{matrix}\right\}S_2$$

Die thiocyansauren Salze oder Schwefelcyanmetalle bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Cyangas oder Blausäure. Sie sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxydsalze in essigsauren und mekonsauren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfindliche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits

und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die Schwefelcyanmetalle sind nicht giftig.

Thiocyansaures Kali. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2 N} \\ K \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyankalium.

Schwefelcyankalium.

Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und zerfliesst an der Luft.

Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), kohlensaurem Kali und Schwefel, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Thiocyansaures Natron. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2 N} \\ Na \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyannatrium.

Schwefelcyannatrium ist im Speichel enthalten.

Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kalisalzes analog. Es kommt im Speichel vor, und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt.

Thiocyansaures Ammoniumoxyd. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2 N} \\ N H_4 \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyanammonium.

Schwefelcyanammonium.

Farblose, zerfliessliche Krystallblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Schwefelcyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vergl. S. 556).

Auch durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium kann man Schwefelcyanammonium erhalten.

Die Schwefelcyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche oder unlösliche Niederschläge.

Aether der Thiocyansäure.

Thiocyansäure-Methyläther. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2} N \\ \overset{I}{C_2} H_3 \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyanmethyl.

Schwefelcyanmethyl.

Farbloses, bei 132° C. siedendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methylschwefelsaurem Kali erhalten wird.

Thiocyansäure-Aethyläther. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2} N \\ \overset{I}{C_4} H_5 \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyanäthyl.

Schwefelcyanäthyl.

Wasserhelle, bei 146°C. siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Man erhält es durch Destillation von Schwefelcyankalium mit äthylschwefelsaurem Baryt.

Thiocyansäure-Amyläther. $\left.\begin{matrix} \overset{I}{C_2} N \\ \overset{I}{C_{10}} H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$
Schwefelcyanamyl.

Schwefelcyanamyl.

Farbloses, bei 197° C. siedendes Liquidum von penetrantem, lauchartigem Geruch, mit weisser leuchtender Flamme brennbar. Wird durch Destillation von Schwefelcyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

Thiocyansäure-Allyläther.

Syn. Schwefelcyanallyl, Rhodanallyl, Allylsulfocyanür, Aetherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethereum.*

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
C_2NS_2, C_6H_5	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2}N \\ \overset{\prime}{C_6}H_5 \end{matrix}\right\} S_2$

Thiocyansäure-Allyläther. Aetherisches Senföl.

Farblose, allmählich aber gelblich werdende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch und brennendem Geschmack. Es zieht auf der Haut Blasen, ist schwerer als Wasser, siedet bei 148°C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf.

Das Senföl liefert mehrere interessante Derivate. So vereinigt es sich mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $C_8H_8N_2S_2$ (s. unten). Mit Aethylamin und ähnlichen Basen vereinigt es sich ebenfalls, durch Alkalien und Bleioxyd aber wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin), Schwefelmetall und kohlensaures Salz verwandelt:

$$\underset{\text{Senföl}}{2\,(C_8H_5NS_2)} + 6\,PbO + 2\,HO = \underset{\text{Sinapolin}}{C_{14}H_{12}N_2O_2} + 2\,(PbO, CO_2) + 4\,PbS$$

Durch weingeistige Kalilösung geht das Senföl in Cyanallylsulfhydrat: $C_8H_7NS_2$, über.

Mit Schwefelmetallen und Sulfhydraten vereinigt sich das Senföl zu eigenthümlichen, leicht zersetzbaren Salzen.

Ueberführung desselben in Knoblauchöl.

Interessant ist ferner seine künstliche Ueberführung in Knoblauchöl. Wird nämlich Senföl mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: Knoblauchöl, und Schwefelcyankalium:

$$\underset{\text{Senföl}}{2\,(C_8H_5NS_2)} + 2\,KS = \underset{\text{Knoblauchöl}}{2\,(C_6H_5S)} + \underset{\text{Schwefelcyankalium}}{2\,(K, C_2NS_2)}$$

Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit Senföl schwarz, und mehrere Metallsalze werden dadurch gefällt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstossenen Samen des schwarzen Senfs mit Wasser gewonnen wird, und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser durch Gährung des myronsauren Kalis (s. weiter unten) unter der Einwirkung eines in den Senfsamen vorkommenden eiweissartigen Fermentes: des Myrosins. Das myronsaure Kali, welches die Elemente des Senföls, des Traubenzuckers und des sauren schwefelsauren Kalis enthält, zerfällt dabei in diese Verbindungen:

$$C_{20}H_{18}KNO_{20}S_4 = C_8H_5NS_2 + C_{12}H_{12}O_{12} + KO, HO, S_2O_6$$

Myronsaures Kali — Senföl — Zucker — Saures schwefelsaures Kali

Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden, und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einem gewissen Grade zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergiessen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Cruciferen geben bei der Destillation mit Wasser Senföl.

Künstliche Darstellung des Senföls.

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise:

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodür mit Schwefelcyankalium destillirt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2N \\ K \end{matrix}\right\} S_2 = \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2$$

Jodallyl — Schwefelcyankalium — Jodkalium — Senföl

und es bildet sich, wenn man die Quecksilberverbindung des Allylsulfürs: Knoblauchöl, mit Schwefelcyankalium behandelt.

Bereitung aus den Senfsamen.

Das Senföl wird aber gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt, und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt.

Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet. Senfteig, Sinapismus.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet, zu letzterem Zwecke benutzt man aber auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*: mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwickelung von Senföl seine Wirkung verdankt.

Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theil dem ätherischen Senföle.

Thiocyanallylsäure.

Syn. Sulfosinapinsäure, Cyanallylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

$$C_6H_5 . C_2NS_2, 2HS$$

Nach der Typentheorie:

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_4$$

Thiocyanallylsäure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; ihre Salze aber bilden sich durch Behandlung des Senföls mit den Sulfhydraten der betreffenden Metalle.

Auf diese Weise erhält man das saure

Thiocyanallylsaure Kali: $\left.\begin{matrix} C_2N . C_6H_5 \\ H . K \end{matrix}\right\} S_4$

durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Kaliumsulfhydrat und Senföl, in rhombischen, an der Luft gelb werdenden und allmählich sich zersetzenden Tafeln.

Neutrales thiocyanallylsaures Kali: $\left.\overset{|}{C_2}N \cdot \overset{|}{C_6}\begin{matrix}H_5\\K_2\end{matrix}\right\} S_4$
ist ein in weissen körnigen Krystallen anschiessendes Salz, welches man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Senföl erhält.

Aus den Auflösungen dieser und anderer Salze lässt sich die freie Säure durch Abscheidung mittelst stärkerer Säuren nicht gewinnen, da sie sich sogleich zersetzt.

Auch die Schwefelcyanverbindungen erscheinen bei gewissen Reactionen als vom Typus Ammoniak abzuleitende Verbindungen; so wie die Cyansäure als das Imid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so die Thiocyansäure als das Imid der Sulfokohlensäure, des Schwefelkohlenstoffs:

$$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}N\\H\end{matrix}\right\}S_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

Thiocyansäure — Imid des Schwefelkohlenstoffs.

Bei gewissen Reactionen liefert die Cyansäure Ammoniak und Kohlensäure, die Thiocyansäure Ammoniak und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff). Wir werden weiter unten beim Thiosinnamin sehen, wie diese Anschauung gerade durch die Bildung dieser Verbindung Bedeutung gewinnt.

Cyansulfid.

Syn. Thiocyansäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Cy_2\,S_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\mid}{C_2}N\\\overset{\mid}{C_2}N\end{matrix}\right\}S_2$

Farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln von reizendem Geruch und schon bei 40° C. sich vollständig verflüchtigend. Rasch auf 60° C. erhitzt schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. *Cyansulfid.*

Durch alkoholische Kalilösung wird es in cyansaures und thiocyansaures Kali verwandelt. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle führen es in Blausäure und Thiocyansäure über, während bei Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Ammoniak verbindet sich damit zu Cyanammoniumsulfid: ein in Aether unlösliches krystallinisches Pulver.

Die wässerige Lösung des Cyansulfids zersetzt sich rasch unter Abscheidung eines gelben Pulvers.

Man erhält das Cyansulfid bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Quecksilbercyanid, noch besser aber durch Behandlung von Jodcyan mit thiocyansaurem Silber. *Bildung.*

Auch eine Selenocyansäure: $\left.\begin{matrix}\overset{\mid}{C_2}N\\H\end{matrix}\right\}Se_2$, ein

Selencyanallyl: $\left.\begin{matrix}\overset{\mid}{C_2}N\\\overset{\mid}{C_6}H_5\end{matrix}\right\}Se_2$ und ein Cyanselenid $\left.\begin{matrix}\overset{\mid}{C_2}N\\\overset{\mid}{C_2}N\end{matrix}\right\}S_2$

sind dargestellt, aber noch nicht näher untersucht.

Ammoniakderivate des Cyans.

Cyanamid.

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

'anamid.

Das Cyanamid stellt bei 40°C. schmelzende farblose Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es in Melamin über. Seine ammoniakalische Lösung verwandelt sich nach einigem Stehen in das isomere Dicyanamid (s. unten).

In ätherischer Lösung mit Salpetersäure vermischt, geht es unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Harnstoff über:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{C_2H_2N_2} + 2\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

Man erhält das Cyanamid durch Einwirkung von Cyanchlorür auf mit Ammoniak gesättigten wasserfreien Aether, wobei sich sogleich Chlorammonium abscheidet, während das Cyanamid in Aether gelöst bleibt und nach Verdunsten desselben krystallisirt. Auch bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid wird Cyanamid gebildet.

cundäre d ter- re Cyan- ide.

Durch Einwirkung von Methylamin, Aethylamin, Anilin auf Chlorcyan erhält man die secundären Amide:

$$\underset{\text{Methylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Aethylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Phenylcyanamid (Cyananilid)}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Amylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

ferner:

$$\underset{\text{Dimethylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Diäthylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Diamylcyanamid}}{\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N}$$

Durch die Einwirkung von Jodcyanür auf Carbamid (Harnstoff) erhält man das

Cyancarbamid $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2N \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ als ein hellgelbes, amorphes, in Wasser beinahe unlösliches Pulver.

Salpetrige Säure verwandelt diese Verbindung in Dicyansäure.

Alle diese Verbindungen haben nur theoretisches Interesse, daher ihre Erwähnung genügt. Wegen ihrer Beziehung zum Senföl verdienen aber nachstehende Amide eine wenngleich kurze Beschreibung.

Allylcyanamid.

Syn. Sinnamin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}N \\ C_6\overset{|}{H_5} \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Allylcyanamid. Sinnamin.

Mit einem Aequivalent Krystallwasser krystallisirt das Sinnamin in harten, glänzenden Krystallen, die bei 100° C. unter Verlust des Krystallwassers schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Das Sinnamin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, und treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Mit einigen Säuren ist es verbindbar.

Man erhält das Allylcyanamid durch Behandlung des Thiosinnamins (s. weiter unten) mit Bleioxydhydrat:

$$\underset{\text{Thiosinnamin}}{C_8H_8N_2S_2} + 2\,PbO = \underset{\text{Sinnamin}}{C_8H_6N_2} + 2\,PbS + 2\,HO$$

Auch ein Aethylsinnamin $\left.\begin{matrix}\overset{|}{C_2}N \\ C_6\overset{|}{H_5} \\ C_4\overset{|}{H_5}\end{matrix}\right\} N$ ist dargestellt.

Allylsulfocarbamid.

Syn. Thiosinnamin, Rhodallin.

Empirische Formel: $C_8H_8N_2S_2$

Typisch: $\left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2 \\ C_6\overset{|}{H_5} \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$

Thiosinnamin. Betrachtungen über seine Constitution.

Nach der von uns gegebenen typischen Formel wäre das Thiosinnamin keine Cyan-, sondern eine Sulfocarbonylallylverbindung. Weiter oben aber, S. 571 haben wir gezeigt, dass die Thiocyansäure, und die davon derivirenden Verbindungen als Imid der Sulfokohlensäure oder des Radicals Sulfocarbonyl aufgefasst werden können.

Wenn nun Thiocyansäure als $\left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2 \\ H\end{matrix}\right\} N$ aufgefasst wird, so ist folgerichtig das thiocyansaure Allyl oder das Senföl $\left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2 \\ C_6\overset{|}{H_5}\end{matrix}\right\} N$; das Thiosinnamin erhält man aber durch Behandlung des Senföls mit Ammoniak, wobei 1 Aeq. Senföl geradeauf 1 Aeq. Ammoniak aufnimmt, und sich in Thiosinnamin verwandelt:

$$\underset{\text{Senföl}}{C_8H_5NS_2} + NH_3 = \underset{\text{Thiosinnamin}}{C_8H_8N_2S_2}$$

Die Reaction lässt sich typisch in nachstehender Weise versinnlichen:

vor:

Senföl $\left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2 \\ C_6\overset{|}{H_5}\end{matrix}\right\} N$

Ammoniak $H_3\} N$

nach:

$\left.\begin{matrix}\overset{||}{C_2}S_2 \\ C_6\overset{|}{H_5} \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$ Thiosinnamin

Eigenschaften.

Das Thiosinnamin krystallisirt in weissen glänzenden Säulen, die bei 70° C. schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Dieselben schmecken bitter, und lösen sich in heissem Wasser, so wie in Alkohol und Aether leicht auf. Die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Mit einigen Säuren geht das Thiosinnamin krystallisirbare, aber wenig beständige Verbindungen ein. Bleioxyd verwandelt es unter Bildung von Schwefelblei in Sinnamin.

Auch durch Einwirkung von Aethylamin, Methylamin und Amylamin auf Senföl erhält man dem Thiosinnamin correspondirende Verbindungen, nämlich:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}S_2 \\ C_6H_5 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}S_2 \\ C_6H_5 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2}S_2 \\ C_6H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Methylthiosinnamin — Aethylthiosinnamin — Amylthiosinnamin

Dicyan

Syn. Zweiatomiges Cyan.

$$\overset{''}{C_2}N_4 \text{ oder } Cy_2.$$

Dieses dem Cyan polymere Radical nimmt man in einigen wenigen Verbindungen an, namentlich dem flüssigen Chlorcyan, der Dicyansäure, dem Dicyanamid und der Persulfocyansäure.

Dicyanchlorür.

Syn. Flüssiges Chlorcyan.

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}N_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix} Cy_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Dicyanchlorür (flüssiges Chlorcyan).

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Blausäure, die bis auf 0° C. abgekühlt wird, und Behandlung der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Man setzt Chlorcalcium zu und destillirt, wobei das Dicyanchlorür in die Vorlage übergeht.

Das Dicyanchlorür stellt eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit dar, die bei — 6° C. fest wird, und bei 15° C. siedet. In Wasser ist sie wenig löslich.

Wenn man Chlorgas in verdünnte kalte Blausäure einleitet, so entwickelt sich eine Verbindung von Dicyanchlorür mit Blausäure: Cy_2Cl_2, HCy, eine leichte, bei etwa 20° C. siedende Flüssigkeit, die durch Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber und Dicyanchlorür zerlegt wird. Hierauf beruht die Darstellung des Letzteren.

Dicyansäure.

Nach der Radicaltheorie: $C_4N_2O_2, 2HO$

Nach der Typentheorie: $\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Dicyansäure.

Farblose, rhomboëdrische, seideglänzende Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Sie enthalten 3 Aeq. Krystallwasser, welches sie an trockner Luft unter Verwitterung verlieren. In Salpetersäure löst sich die Dicyansäure ohne Zersetzung auf.

Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyanursäure. Bei der Einwirkung von Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak. Sie verhält sich demnach bei dieser Reaction wie ein Amid, wie Carbonyldiamid:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_2}O_2\\\overset{\shortparallel}{C_2}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Die Dicyansäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 1 und 2 Aeq. Metall saure und neutrale Salze. Mit den Alkalien und alkalischen Erden scheint sie übrigens keine neutralen Salze zu bilden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Man erhält die Dicyansäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheiltes Cyancarbamid (s. oben):

$$\underset{\text{Cyancarbamid}}{2(C_4H_3N_3O_2)} + 2NO_3 = \underset{\text{Dicyansäure}}{2(C_4H_2N_2O_4)} + 2HO + 4N$$

Dicyandiamid.

Syn. Dicyanamid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\shortparallel}{C_4}N_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Dicyanamid

Farblose Blättchen, die bei 205° C. unzersetzt schmelzen, löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether. Wird über seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt.

Versetzt man seine Lösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man eine krystallisirte Verbindung von Dicyanamid mit salpetersaurem Silber, die auf Zusatz von Ammoniak sich in die Verbindung $C_4H_3AgN_4$ verwandelt, demnach Dicyanamid, in welchem 1 H durch Ag ersetzt ist.

Dicyandiamidin.

Durch Behandlung mit Säuren verwandelt sich das Dicyanamid unter Aufnahme von Wasser in eine starke organische Base, das Dicyandiamidin: $C_4H_8N_4O_4$, welche leicht löslich in Wasser ist und mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze bildet. Mit Platinchlorid liefert das salzsaure Salz Dicyandiamidin-Platinchlorid in kleinen

gelbrothen Krystallen. Das Dicyandiamidin verhält sich wie eine Ammoniumbase.

Man erhält das Dicyandiamid durch einfache isomere Umwandlung, wenn man eine mit etwas Ammoniak oder auch wohl Anilin versetzte Auflösung von Cyanamid längere Zeit in gelinder Wärme stehen lässt. Auch das trockne Cyanamid erleidet nach einiger Zeit dieselbe Umwandlung.

Persulfocyansäure.

Syn. Perthiodicyansäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Cy_2S_2, 2HS, S_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4}N_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4, S_2$

Persulfocyansäure.

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung einer gesättigten Auflösung von Schwefelcyankalium mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in Gestalt gelber geruch- und geschmackloser Nadeln. In kaltem Wasser ist diese Verbindung wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit den Alkalien bildet sie lösliche, mit den schweren Metalloxyden unlösliche Salze.

Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich die Perthiodicyansäure in Thiocyansäure und Schwefel:

$$Cy_2H_2S_6 = 2(CyHS_2) + 2S$$

Die Bildung dieser Säure erfolgt unter Austritt der Elemente der Cyanwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Thiocyansäure}}{3(C_2NHS_2)} = \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + \underset{\text{Persulfocyansäure}}{C_4N_2H_2S_6}$$

Tricyan.

Syn. Dreiatomiges Cyan.

$\overset{'''}{C_6}N_3$ oder Cy_3.

Dieses Radical nimmt man in nachstehenden Verbindungen an:

Tricyanchlorür.

Syn. Festes Chlorcyan.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
Cy_3Cl_3	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_6}N_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$

Tricyanchlorür.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, bei 140°C. schmelzend und bei 190°C. siedend. Das feste Chlorcyan riecht nach Mäuseexcrementen, löst sich schwierig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Lösungen in wässerigem Alkohol zersetzen sich rasch unter Bildung von

Salzsäure und Cyanursäure. Noch rascher erfolgt diese Umsetzung beim Kochen des Tricyanchlorürs mit Wasser oder mit Kalilauge. Von Ammoniak wird es in Salmiak und Chlorcyanamid: $2\,N\,Cy\,H_2, H\,Cl$, verwandelt.

Das Tricyanchlorür entsteht aus dem Cyanchlorür, indem Letzteres in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossen, allmählich fest und in Tricyanchlorür verwandelt wird. Am leichtesten erhält man es, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Cyanwasserstoffsäure giesst und das Gemenge dem Sonnenlichte aussetzt.

Cyanursäure.

Syn. Tricyansäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$Cy_3O_3, 3HO + 4\ aq.$	$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 4\ aq.$

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternde Krystalle, die geruchlos sind, schwach sauer schmecken und Lackmustinktur röthen. Die Cyanursäure ist ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und Ammoniak.

Cyanursäure.

Die Cyanursäure bildet sich auf mehrfache Weise; man erhält cyanursaures Kali, wenn man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure versetzt; auch entsteht Cyanursäure beim Kochen von Tricyanchlorür (s. unten) mit Wasser:

$$\underset{\text{Tricyanchlorür}}{\overset{III}{C_6}N_3, Cl_3} + 6\,HO = 3\,H\,Cl + \underset{\text{Cyanursäure}}{Cy_3\,H_3\,O_6}$$

Darstellung.

Am einfachsten aber stellt man sie aus dem Harnstoff (Carbamid) dar, indem man denselben vorsichtig so lange erhitzt, bis die anfänglich geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man löst den Rückstand in Kalilauge, und scheidet aus der kalischen Lösung die Cyanursäure durch Salzsäure aus.

Die Bildung der Cyanursäure erfolgt hier nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{3\,(C_2H_4N_2O_2)} = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_6N_3H_3O_6} + 3\,N\,H_3$$

Cyanursaure Salze.

Cyanursaure Salze. Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln:

$$\underset{\text{neutrale Salze}}{\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3}\\M_3\end{matrix}\right\}O_6} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3}\\H.M_2\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3}\\H_2.M\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{saure Salze}}$$

Die Salze der Cyanursäure sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Die cyanursauren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas, und verwandeln sich in cyansaure Salze.

her der
nur-
re.

Die Aether der Cyanursäure, namentlich der

Cyanursäure-Methyläther $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}N_3 \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix}\right\} O_6$

prismatische, bei 140° C. schmelzende Krystalle, und

Cyanursäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}N_3 \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$

ebenfalls grosse Krystalle, bei 85° C. schmelzend, werden neben den Cyansäureäthern bei der Destillation von äthyl- und methylschwefelsaurem Kali mit cyansauren Alkalien gewonnen, und verhalten sich überhaupt den Cyansäureäthern vollkommen analog.

Anhang zu den Cyanverbindungen.

Knallsäure: $C_4H_2N_2O_4$

llsäure.

Diese Verbindung, welche der Dicyansäure isomer ist, kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen, den knallsauren Salzen, welche 1 Aeq. oder 2 Aeq. Metall enthalten, sonach die allgemeine Formel $C_4HMN_2O_4$ oder $C_4M_2N_2O_4$ besitzen. Die Knallsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Ueber ihre Constitution ist man noch zu keiner Einigung gelangt; sicher ist nur, dass in den knallsauren Salzen nur ein Theil des Stickstoffs als Cyan enthalten ist, während der andere als NO_4 d. h. als Untersalpetersäure darin vorkommt. Sie sind also Cyan enthaltende Nitrokörper.

Man erhält die knallsauren Salze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die knallsauren Salze explodiren durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit. Schwefelammonium zersetzt sie in Harnstoff (Carbamid) und in Thiocyansäure. Mit Chlorgas geben sie Cyanchlorür und Chlorpikrin: $C_2(NO_4)Cl_3$.

Die wichtigeren knallsauren Salze sind folgende:

l-
ksilber

Knallsaures Quecksilber, Knallquecksilber: $C_4Hg_2N_2O_4$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Einwirkung stattfindet, und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

zur
ng
ünd-
en.

Das Knallquecksilber mit $1/3$ Salpeter gemengt dient zur Füllung der Zündhütchen für Percussionsgewehre.

Knallsaures Silber, Knallsilber: $C_4Ag_2N_2O_4$. Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Das Knallsilber kann bis 100° C. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, und selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig.

Knallsilber.

Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird Knallsilber erhalten:

$$C_4H_6O_2 + 2(AgO, NO_5) + 2NO_3 = C_4Ag_2N_2O_4 + 6HO + 2NO_5$$

Auch ein Knallsilber-Kalium $C_4AgKN_2O_4$

und eine saure Verbindung $C_4AgHN_2O_4$
(saures knallsaures Silber)

sind dargestellt.

Fulminursäure. Isocyanursäure: $C_6H_3N_3O_6$.

Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich, und zeigt in wässeriger Lösung deutlich sauren Geschmack.

Fulminursäure.

Die Fulminursäure ist eine einbasische Säure, und bildet mit Metalloxyden Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure schwach verpuffen.

Das fulminursaure Kali: $C_6H_2KN_3O_6$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen.

Fulminursaures Kali.

Das fulminursaure Ammoniak: $C_6H_2(NH_4)N_3O_6$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung.

Fulminursaures Ammoniak.

Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert die Fulminursäure Trinitroacetonitril $C_4(NO_4)_3N$.

Mellan.

Syn. Mellon.

$$C_{18}\overset{III}{N}_{13}$$

Dieses dreiatomige Radical nimmt man in den sogenannten Mellonverbindungen an, die unter der Einwirkung verschiedener Agentien aus Schwefelcyanmetallen entstehen, wobei der Schwefel der Letzteren theils als Schwefelkohlenstoff, theils als Schwefelmetall austritt.

Mellan.

Mellanwasserstoff.

Syn. Mellonwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{18}N_{13}, 3H$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_{18}N_{13}}\\ H_3\end{matrix}\right\}$

Mellanwasserstoff.

Stark saure, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen austreibt, und sich beim Abdampfen auch im Vacuo zum Theil zersetzt.

Man erhält die Mellanwasserstoffsäure durch Behandlung des Mellanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff.

Die Mellanwasserstoffsäure verhält sich wie eine wirkliche, nur eben mehratomige Wasserstoffsäure. Mit Metalloxyden setzt sie sich in Mellanmetalle und Wasser um.

Mellanmetalle.

Mellanmetalle.

Dieselben werden, wie bereits oben angedeutet ist, auf mehrfache Weise aus Schwefelcyanmetallen gewonnen. Da die Mellanwasserstoffsäure 3 Aeq. typischen Wasserstoffs enthält, somit eine dreibasische Wasserstoffsäure ist, so ist die allgemeine Formel der Mellanmetalle nicht eine, sondern es sind drei Classen von Mellanmetallen möglich, nämlich:

I.	II.	III.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_{18}N_{13}}\\ M_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_{18}N_{13}}\\ H.M_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_{18}N_{13}}\\ H_2.M\end{matrix}\right\}$

Das wichtigste Mellanmetall und der Ausgangspunkt für die übrigen ist das:

Kaliummellanür (Mellankalium) $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_{18}N_{13}}\\ K_3\end{matrix}\right\}$

Mellankalium.

Weiche, verfilzte, sehr feine seidenglänzende Nadeln, die in ihrem Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Chinin zeigen und 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. Das Kaliummellanür ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt in der Rothgluth, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Cyangas, Stickstoffgas und Cyankalium.

Das Mellankalium bildet sich auf mehrfache Weise, so durch Zusammenschmelzen von Schwefelcyankalium mit Antimon- oder Wismuthchlorür, mit Mellam, oder auch wohl durch einfaches Zusammenschmelzen von Schwefel mit Ferrocyankalium.

Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Antimonchlorür bis zum Schmelzen des gebildeten Schwefelantimons. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, das gelöste Schwefelkalium mit Bleioxydhydrat entfernt und zur Krystallisation abgedampft.

Giesst man eine mässig verdünnte Auflösung von Mellankalium in warme verdünnte Salzsäure, so erhält man ein Salz von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_{18}}N_{13}\\ H_2.K\end{matrix}\right\} = \text{Mellanmonokalium},$$

und vermischt man concentrirte Lösungen von Mellankalium mit Essigsäure, so scheidet sich in Krystallen das Salz:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_{18}}N_{13}\\ H.K_2\end{matrix}\right\} = \text{Mellandikalium aus.}$$

Mellansilber.

Das Mellansilber: $\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_{18}}N_{13}\\ Ag_3\end{matrix}\right\}$ ist ein weisser Niederschlag.

Mit den Mellanverbindungen in mehr oder weniger innigem Zusammenhange stehen nachstehende Verbindungen:

Cyamelursäure.

Cyamelursäure: $C_{12}H_3N_7O_6$. Diese Säure entsteht neben Ammelid beim Kochen von Mellankalium mit concentrirter Kalilauge:

$$\overset{III}{C_{18}}N_{13}, 3K + 10HO = \underset{\text{Cyamelursaures Kali}}{C_{12}K_3N_7O_6} + \underset{\text{Ammelid}}{C_6H_4N_4O_4} + 2NH_3$$

Aus dem Kalisalze durch eine stärkere Säure abgeschieden, stellt die Cyamelursäure einen weissen, in kochendem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag dar. Die Säure ist dreibasisch und enthält demnach drei Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs. Nur die cyamelursauren Alkalien sind in Wasser löslich.

Durch Kochen mit starken Säuren wird sie in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt.

Man könnte die Cyamelursäure als eine Verbindung von Cyanursäure (Tricyansäure) mit Tricyanamid betrachten:

$$C_{12}H_3N_7O_6 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}N_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6\\ \overset{III}{C_6}N_3\}N\end{matrix}$$

Ammelid.

Ammelid (Melanurensäure): $C_{12}H_9N_9O_6$. Bildet sich neben Cyamelursäure beim Erhitzen des Mellankaliums mit Kalilauge, — entsteht aber ausserdem noch bei der Behandlung des Ammelins und des Melams mit concentrirten Säuren, und beim Erhitzen des Harnstoffs über seinen Schmelzpunkt.

Weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, von Säuren und Alkalien ohne Zersetzung gelöst. Beim Kochen mit Säuren wird es in Cyansäure und Ammoniak verwandelt. Das Ammelid könnte nach obiger von Liebig und Knapp gegebener Formel als eine Verbindung von Cyanursäure mit dem Amide des Tricyans betrachtet werden:

$$C_{12}H_9N_9O_6 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}N_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6\\ \left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6}N_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3\end{matrix}$$

Melam.

Melam: $C_{12}H_9N_{11}$, nennt man den in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen pulverförmigen weissen Körper, der beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Salmiak, und Behandlung mit Kalilauge erhalten wird, die aus dem Rückstande das Melam auszieht und beim Erkalten des Filtrats als weisses Pulver fallen lässt. In höherer Temperatur zerfällt es in Ammoniak und Hydromellon.

Von kochender Kalilauge wird es unter Ammoniakentwickelung gelöst, beim

Erkalten scheidet sich Melamin aus, während Ammelin, Ammelid und Cyanursäure gelöst bleiben. Seine rationelle Formel wäre möglicher Weise:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3} \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$$
$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3} \\ H_6\end{matrix}\right\} N_3$$

Melamin.

Melamin: $C_{12}H_{12}N_{12}$. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen des Cyanamids auf 150° C. (s. dieses), ferner beim Kochen des Melams mit Kalilauge, wobei sich das Melamin ausscheidet.

Das Melamin krystallisirt in glänzenden, farblosen Rhombenoctaëdern, die in kaltem Wasser schwierig, leichter in kochendem Wasser löslich sind, sich in Alkohol und Aether aber gar nicht lösen. Beim Erhitzen schmilzt das Melamin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid und schliesslich in Cyansäure.

Das Melamin ist eine schwache Salzbasis und vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren, aber meist sauer reagirenden Salzen. Man könnte sich das Melamin aus der Vereinigung zweier Moleküle des Amids des Tricyans entstanden denken, in welchem Falle seine Formel in folgender Weise typisch dargestellt werden müsste:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3} \\ H_6\end{matrix}\right\} N_3$$
$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6N_3} \\ H_6\end{matrix}\right\} N_3$$

Ammelin.

Ammelin: $C_6H_5N_5O_2$. Diese schwach basische Verbindung entsteht bei der Behandlung des Melams oder Melamins mit kaustischen Alkalien oder mit Säuren, und bei der Behandlung des Chlorcyanamids mit Kali. Aus der Mutterlauge, aus der sich bei der Behandlung des Melams mit Kalilauge beim Eindampfen das Melamin ausgeschieden hat, durch Essigsäure gefällt, erscheint das Ammelin als ein glänzend weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber in Alkalien und Säuren auflöst, und mit den Säuren krystallisirende Salze bildet, die aber schon durch Wasser zum Theil zersetzt werden.

In höherer Temperatur zersetzt es sich in Cyanursäure, Ammoniak und Hydromellon. Letzteres ist ein gelber pulverförmiger Körper von keiner constanten Zusammensetzung. Säuren und Alkalien verwandeln das Ammelin in Ammelid und Ammoniak.

Das Ammelin enthält die Elemente von Tricyanamid, Ammoniak und Wasser:

$$\overset{III}{C_6N_3}\}N + NH_3 + 2HO = C_6H_5N_5O_2$$

Hydrothiomellon.

Hydrothiomellon. Sulfomellonwasserstoff: $C_6H_4N_4S_4$. Wenn man Chlorgas in eine Auflösung von Schwefelcyankalium leitet, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4HN_2S_4$, den man Pseudoschwefelcyan oder auch wohl Persulfocyan genannt hat. Löst man diesen Niederschlag in Kaliumsulfhydrat auf, so entweicht Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, Schwefel scheidet sich ab und in Lösung bleibt Hydrothiomellonkalium und Schwefelcyankalium. Essigsäure scheidet daraus das Hydrothiomellon ab. Dasselbe ist eine in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlösliche farb- und geruchlose Masse, die Lackmus röthet. In kochendem Wasser ist sie in geringer Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln ab. Beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelwasserstoff und einen gelben Rückstand, Säuren zerlegen sie in Schwefelwasserstoff, Cyansäure und Ammoniak.

Sie bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen die mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Das Hydrothiomellon enthält die Elemente von Tricyanamid und Schwefelwasserstoff:

$$C_6 H_4 N_4 S_4 = \overset{III}{C_6 N_3}\} N + 4 H S$$

Metallhaltige Haloidradicale.

Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden können, und die auch kein Cyan als solches mehr enthalten. Man nimmt daher in diesen Verbindungen gepaarte Radicale an, die Cyan und Eisen, Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in näherer Verbindung enthalten, ähnlich wie dies bei den Arsenmethyl-, Arsenäthyl-, Stibäthylverbindungen angenommen wird. Wir handeln hier folgende metallhaltige gepaarte Cyanradicale ab:

Gepaarte metallhaltige Cyanradicale.

Ferrocyan	$= C_6 N_3 . Fe$	$= Cy_3 . Fe$
Ferridcyan	$= C_{12} N_6 . Fe_2$	$= Cy_6 . Fe_2$
Cobaltidcyan	$= C_{12} N_6 . Co_2$	$= Cy_6 . Co_2$
Platinocyan	$= C_4 N_2 . Pt$	$= Cy_2 . Pt$
Nitroferridcyan	$= C_{10} N_5 . (N O_2) Fe_2$	$= Cy_5 . N O_2 . Fe$

Ferrocyan.

Symb. Cfy.

$$\overset{II}{C_6 N_3 . Fe}$$

Die wichtigeren Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals sind nachstehende:

Ferrocyanwasserstoff.

Syn. Ferrocyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
Cfy, 2 H	$\left.\begin{matrix} \overset{II}{C_6 N_3 . Fe} \\ H_2 \end{matrix}\right\}$

Feine weisse Blättchen, in Wasser leicht löslich, daraus aber durch Zusatz von nur wenig Aether gefällt; sie reagirt und schmeckt stark

Ferrocyanwasserstoff

sauer, und wird an der Luft rasch blau, indem sie sich zersetzt. Auch durch Kochen ihrer wässerigen Lösung wird sie zersetzt, indem sich Cyanwasserstoffsäure entwickelt, und ein weisser Niederschlag sich absetzt.

Mit den meisten Basen setzt sie sich sogleich in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

Man erhält die Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung des Ferrocyankaliums mit rauchender Salzsäure.

Ferrocyanmetalle.

Ferrocyanmetalle.

Man erhält dieselben durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit basischen Metalloxyden, durch Kochen von Berlinerblau und Wasser mit den betreffenden Oxyden, endlich durch Behandlung der betreffenden Oxyde mit der wässerigen Lösung der Cyanalkalimetalle und auf mehrfach andere Weise.

Ihre allgemeine Formel ist:

$$\overset{\shortparallel}{C_6N_3 \cdot Fe} \left. \begin{matrix} \\ M_2 \end{matrix} \right\}$$

Wir handeln hier nachstehende ab:

Ferrocyankalium. Kaliumferrocyanür. Gelbes Blutlaugensalz. Einfach Cyaneisenkalium.

$$\overset{\shortparallel}{C_6N_3 \cdot Fe} \left. \begin{matrix} \\ K_2 \end{matrix} \right\} + 3\,aq.$$

Ferrocyankalium.

Dieses in praktischer Beziehung sehr wichtige, und im Grossen fabrikmässig dargestellte Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen, und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Es ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure.

Hierauf beruht die Darstellung der verdünnten Blausäure (vergl. S. 556). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Blutlaugensalz erhält man übrigens nicht alles Cyan als Blausäure, sondern es bleibt ein Theil desselben in der Verbindung: 2 FeCy, KCy, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, im Rückstande. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2\,(C_6N_3FeK_2)} + 3\,(SO_3, HO) = \underset{\text{Blausäure}}{3\,HCy} + 3\,(KO, SO_3) + \underset{\text{unbenannte Verbindung}}{2\,FeCy, KCy}$$

Mit Schwefel geschmolzen geht das Ferrocyankalium in Schwefelcyan-

kalium über, durch Chlor wird es in Ferridcyankalium, durch Salpetersäure in Nitroferridcyankalium verwandelt.

Das Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanüre. Seine wässerige Lösung giebt mit den Salzen der schweren Metalloxyde häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge, und sie wird deshalb als **Reagens** für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd vielfach benutzt.

Darstellung u. Bildung.

Das Blutlaugensalz wird, wie bereits oben erwähnt wurde, fabrikmässig dargestellt, und zwar auf folgende Weise: Man verkohlt thierische Stoffe, wie Blut (daher der Name Blutlaugensalz), Horn, Lederabfälle, Wolle, Klauen, Tuchabfälle u. dgl., und schmilzt die so erhaltene stark stickstoffhaltige Kohle mit Pottasche in eisernen Gefässen unter Zusatz von Eisenfeile zusammen. Hierbei entsteht zunächst Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Pottasche stammt. Man laugt hierauf die schwarze Schmelze mit siedendem Wasser aus, wobei sich das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:

$$3\,KCy + FeS = C_6N_3.Fe.K_2 + KS$$

und dampft die Lauge zur Krystallisation ein.

Im Kleinen kann das Ferrocyankalium auch durch Kochen von Ferrocyaneisen mit Kalilauge dargestellt werden.

Ferrocyankalium bildet sich endlich auch, wenn Eisenoxyduloxydsalze mit Cyankalium einige Zeit digerirt werden.

Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen.

Hierauf beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure (vergl. S. 370) und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittelung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyaneisen.

Anwendungen.

Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zeugdruckerei und zum Stählen des Eisens.

Ferrocyanzink. Zinkferrocyanür $\left.\begin{matrix} C_6N_3.\overset{II}{Fe} \\ Zn_2 \end{matrix}\right\} + 3\,aq.$

Weisser Niederschlag, der beim Vermischen von Zinkoxydlösungen mit Ferrocyankaliumlösung entsteht.

Ferrocyannickel $\left.\begin{matrix} C_6N_3.\overset{II}{Fe} \\ Ni_2 \end{matrix}\right\}$

Grünlich weisser Niederschlag, aus Nickelauflösungen durch Ferrocyankalium gefällt.

Ferrocyankupfer.

Ferrocyankupfer $\left.\begin{matrix} C_6N_3.\overset{II}{Fe} \\ Cu_2 \end{matrix}\right\}$

Dunkelpurpurrother Niederschlag, der in Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd oder anderen Kupferoxydsalzen durch Ferrocyankalium entsteht. Er ist für Kupfersalze charakteristisch, und stellt eine sehr empfindliche Reaction auf Letztere dar. Bringt man eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes in überschüssige Ferrocyankaliumlösung, so entsteht ein brauner Niederschlag von

Ferrocyankupferkalium $\left.\begin{matrix} C_6N_3.\overset{II}{Fe} \\ Cu.K \end{matrix}\right\}$

Ferrocyaneisen. Berlinerblau.

Ferrocyaneisen. Berlinerblau $(C_6N_3 . Fe)_3, Fe_4 + 18$ aq. oder $2(Fe_2Cy_3), 3FeCy + 18$ aq.

Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Strich darstellt. Das Ferrocyaneisen ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak wird es gelöst. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyankalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe (ziemlich unrein) in den Handel gebracht und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet.

Wichtige Reaction auf Eisenoxydsalze und Theorie derselben.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben, und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3(C_6N_3.Fe.K_2)} + 2(Fe_2O_3, 3SO_3) = \underset{\text{Ferrocyaneisen}}{(C_6N_3.Fe)_3, Fe_4} + 6(KO.SO_3)$$

oder

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3(FeCy, 2KCy)} + 2(Fe_2O_3, 3SO_3) = \underset{\text{Berlinerblau}}{2(Fe_2Cy_3), 3FeCy} + 6(KO, SO_3)$$

Vermischt man Eisenoxydulauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6N_3.Fe)_2, Fe_3K$.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Baryum, Magnesium ersetzt ist. Das oben erwähnte Ferrocyankupferkalium ist ein solches.

Ferridcyan.

Symb. Cfdy.

$$C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{N_6} . Fe_2$$

Die für uns wichtigen Verbindungen dieses dreiatomigen Radicals sind nachstehende:

Ferridcyanwasserstoff.

Syn. Ferridcyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
Cfdy, 3H	$\left.\begin{matrix}C_{12}\overset{\prime\prime\prime}{N_6} . Fe_2\\ H_3\end{matrix}\right\}$

Ferridcyanwasserstoff.

Bräunliche Nadeln von herb saurem Geschmack und sehr leicht zersetzbar.

Wird durch Zersetzung des Ferridcyanbleies mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint:

$$\underbrace{C_{12}N_6 . Fe_2, 3K}_{\text{Ferridcyankalium}} + KO + PbO = \underbrace{2(C_6N_3 . Fe, K_2)}_{\text{Ferrocyankalium}} + PbO_2$$

Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kalis sich mit 1 Aeq. Ferridcyankalium zu 2 Aeq. Ferrocyankalium vereinigt, und der so frei gewordene Sauerstoff des Kalis auf das Bleioxyd sich überträgt, welches dadurch in Bleisuperoxyd verwandelt wird.

Ferridcyanmetalle.

Ferridcyanmetalle.

Sie unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen dadurch, dass ihre Lösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen blauen von Ferridcyaneisen geben.

Die Ferridcyanmetalle der Alkalien haben eine gelblich braunrothe Farbe. Der Ausgangspunkt für ihre Darstellung ist das

Ferridcyankalium. Kaliumferrocyanid. Rothes Blutlaugensalz. $C_{12}\overset{III}{N_6 . Fe_2} \left.\begin{matrix} \\ K_3 \end{matrix}\right\}$

Ferridcyankalium.

Sehr schöne, grosse, morgenrothe, stark glänzende, monoklinometrische Krystalle, die an der Luft unveränderlich, sich in Wasser mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie das Ferrocyankalium giebt auch das Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyanüren, in welchen die 3 Aeq. Kalium durch 3 Aeq. des anderen Metalls ersetzt sind, und die zuweilen eine charakteristische Färbung zeigen, daher auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

Man erhält das Ferridcyankalium, indem man zwei Aequivalenten Ferrocyankalium ein Aequivalent Kalium entzieht, wodurch dasselbe in Ferridcyankalium übergeht; in der That ist:

$$\begin{array}{ll} C_{12}N_6 . Fe_2, K_4 = 2 \text{ Aeq. Ferrocyankalium} \\ \quad\quad\quad\quad - K \\ \hline C_{12}N_6 . Fe_2, K_3 = 1 \quad " \quad \text{Ferridcyankalium.} \end{array}$$

Man entzieht das Kalium, indem man in die Lösung des Ferrocyankaliums so lange Chlorgas einleitet, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und hierauf zur Krystallisation verdunstet. Hierbei wird neben dem zuerst auskrystallisirenden Ferridcyankalium Chlorkalium gebildet, welches in der Mutterlauge bleibt:

$$\underbrace{2(C_6N_3 . Fe, K_2)}_{\text{Ferrocyankalium}} + Cl = \underbrace{C_{12}N_6 . Fe_2, K_3}_{\text{Ferridcyankalium}} + KCl$$

Von den übrigen Ferridcyanüren erwähnen wir:

Ferridcyaneisen. Turnbulls Blau $\overset{III}{C_{12}N_6} . \left.\begin{matrix}Fe_2\\Fe_3\end{matrix}\right\}$

Ferridcyaneisen.

Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet, schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich und wird unter diesem Namen oder als Turnbulls Blau in den Handel gebracht.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird Letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlags erfolgt nach der Formelgleichung:

$$C_{12}N_6 . Fe_2, K_3 + 3 (FeO, SO_3) = C_{12}N_6 . Fe_2, Fe_3 + 3 (KO, SO_3)$$

oder

$$Fe_2Cy_3, 3 KCy + 3 (FeO, SO_3) = Fe_2Cy_3, 3 FeCy + 3 (KO, SO_3)$$

Eisenoxydlösungen werden durch Ferridcyanmetalle nicht gefällt.

Cobaltidcyan.

$$\overset{III}{C_{12}N_6} . Co_2$$

Dieses Radical ist dem vorigen in jeder Beziehung analog.

Cobaltidcyanwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$C_{12}N_6 . Co_2, 3 H$	$\overset{III}{C_{12}N_6} . \left.\begin{matrix}Co_2\\H_3\end{matrix}\right\}$

Cobaltidcyanwasserstoff.

Kleine farblose, glänzende, zerfliessliche Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Sie besitzen einen stark sauren Geschmack und sind sehr beständig.

Man erhält die Cobaltidcyanwasserstoffsäure durch Zerlegung des Cobaltidcyankupfers durch Schwefelwasserstoff.

Cobaltidcyankalium.

Cobaltidcyankalium. $\overset{III}{C_{12}N_6} . \left.\begin{matrix}Co_2\\K_3\end{matrix}\right\}$ Blassgelbe, denen des Ferridcyankaliums isomorphe Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Die meisten Metalllösungen werden durch Cobaltidcyankalium gefällt, indem sich unlösliche Cobaltidcyanmetalle bilden.

Die Auflösung des Cobaltidcyankaliums wird durch Kochen mit verdünnten Säuren, durch Chlor bei Gegenwart freier Alkalien, und durch Quecksilberoxyd nicht zerlegt, während die Auflösung des Cyannickels in

Cyankalium dadurch zersetzt wird. Es beruht hierauf eine sehr genaue Methode der analytischen Scheidung des Nickels von Kobalt.

Man erhält das Cobaltidcyankalium durch Kochen der Lösung des Kobaltcyanürs mit Cyankalium; wird das Kochen bei Luftabschluss vorgenommen, so entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, bei Zutritt der Luft aber findet Sauerstoffabsorption statt.

Platinocyan.

Symb. Cpty.

$$C_4N_2 . Pt = Cpty.$$

Dieses einatomige Radical nimmt man in einer Reihe von sehr interessanten Verbindungen an, die man durch Einwirkung von Cyanalkalien auf Platin erhält, deren Constitution aber noch einige Unsicherheiten darbietet. Es scheint nämlich zwei Reihen derartiger Doppelverbindungen zu geben, deren eine nach der allgemeinen Formel: Cpty M, worin M ein beliebiges Metall bedeutet, zusammengesetzt ist, während die andere Reihe die auffallende Formel:

5 (Cpty, M), M Cy

geben würde. In den letzteren Verbindungen wären demnach 5 Aeq. der gewöhnlichen Platincyanmetalle mit 1 Aeq. Cyanmetall verbunden.

Wir wollen nur einige dieser Verbindungen, und zwar der ersten Reihe beschreiben.

Platinocyanwasserstoff.

Syn. Platincyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
Cpty, H	$\left.\begin{matrix} C_4N_2 . Pt \\ H \end{matrix}\right\}$

Platinocyanwasserstoff.

Sternförmig gruppirte Nadeln von blauschwarzer Farbe, die bald Gold- bald Silberglanz zeigen, an feuchter Luft zerfliessen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und stark sauer reagiren. Die Lösung zerlegt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Ueber 140° C. erhitzt, zersetzt sich die Platincyanwasserstoffsäure unter Entwickelung von Blausäure und Hinterlassung von Platincyanür. Man erhält diese Säure am einfachsten durch Zerlegung des Platincyankupfers mittelst Schwefelwasserstoff.

Platinocyanmetalle.

Platinocyanmetalle.

Die Platincyanwasserstoffsäure setzt sich mit den basischen Metalloxyden sogleich in Wasser und Platinocyanmetalle um. Diese letzteren

zeigen die Erscheinung des **Dichroïsmus** in ausgezeichnetem Grade, und daher ein sehr schönes Farbenspiel.

Platinocyankalium $\left.\begin{matrix}\overset{\mathrm{I}}{\widehat{C_4N_2 . Pt}}\\ K\end{matrix}\right\} + 3\ aq.$

Platino-cyankalium.

Leicht lösliche lange Nadeln oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm, und beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platinocyanüre.

Platinocyan-Magnesium $\left.\begin{matrix}\overset{\mathrm{I}}{\widehat{C_4N_2 . Pt}}\\ Mg\end{matrix}\right\} + 7\ aq.$

Platino-cyanmagnesium.

Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die **mannigfachsten Nuancen von Karminroth** im durchfallenden und **herrlich grüne und blaue metallisch glänzende Farben** im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässerige Lösung aber ist beinahe farblos.

Das **Baryumsalz** von der Formel:

$$5\,(C_4\widehat{N_2 . Pt}, Ba), Ba\,Cy$$

Platino-cyan-baryum.

in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe, und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit wunderschön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Nitroferridcyan.

Syn. Nitroprussid.

$$C_{10}N_5 . \overset{\mathrm{II}}{\widehat{(N O_2) . Fe_2}}$$

CNfdy

Dieses Radical kann als Ferridcyan betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Cyan durch 1 Aeq. NO_2 ersetzt ist. Es ist zweiatomig. Von seinen Verbindungen erwähnen wir nur:

Nitroferridcyanwasserstoff.

Syn. Nitroprussidwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:	Nach der Typentheorie:
$CNfdy, H_2$	$\left.\begin{array}{r} C_{10}N_5 . \overset{''}{\widehat{(N O_2)}} . Fe_2 \\ H_2 \end{array}\right\}$

Rothe zerfliessliche Krystalle. Wird durch Zerlegung des Nitroferridcyansilbers durch Salzsäure erhalten.

Nitroferridcyanwasserstoff.

Nitroferridcyannatrium (Nitroprussidnatrium) $\left.\begin{array}{r} C_{10} N_5 . \overset{''}{\widehat{(N O_2)}} . Fe_2 \\ Na_2 \end{array}\right\} + 4$ aq.

Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyaneisen sich zersetzend. Die wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Nitroferridcyannatrium (Nitroprussidnatrium).

Man erhält das Nitroprussidnatrium, indem man Ferrocyankalium mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau fällt. Man neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt, und bringt zur Krystallisation, wobei zuerst Salpeter, dann Nitroprussidnatrium krystallisirt.

Auch die übrigen löslichen Nitroferridcyanmetalle haben eine rothe Farbe. Das Nitroferridcyannatrium ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfürs enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor.

Wird als Reagens auf lösliche Schwefelmetalle angewendet.

Fünfter Abschnitt.

Organische Verbindungen unbekannter oder zweifelhafter Constitution.

Erste Gruppe.

Kohlehydrate.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen, welche alle O und H zu gleichen Aequivalenten enthalten, und deren allgemeine Formel daher

$$C_x H_n O_n$$

ist. Sie sind alle indifferent, d. h. besitzen weder den ausgesprochenen Charakter von Säuren, noch den von Basen, sie sind nichtflüchtig, fest, und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trocknen Destillation geben sie saure Producte, und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über, und giebt als Monohydrat angewandt mit Einigen Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate leiten sich vom Typus Wasser: multiple Form, ab, und gehören vielleicht in die Classe mehratomiger Alkohole und Aldehyde.

Die Kohlehydrate sind in den pflanzlichen Organismen sehr verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist noch nicht genügend erforscht, um sie in das System einreihen zu können; ihre Radicale sind unbekannt. Jedenfalls müssen sie vom Typus Wasser: multiple Form, abgeleitet werden, und gehören vielleicht in die Classe höherer Alkohole und Aldehyde.

Die bis nun bekannten Kohlehydrate sind folgende:

C e l l u l o s e.

Syn. Pflanzenzellstoff.

$C_{12} H_{10} O_{10}$.

Cellulose. Eigenschaften.

Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen, und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren, blauen, etwas klebrigen Flüssigkeit auf. Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden. Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cellulose in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trocknen Destillation giebt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.).

Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, und daher im Pflanzenreiche allgemein und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen, und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt, und nun noch so lange mit verdünnter Essigsäure, Alko-

hol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil der aus pflanzlichen Stoffen gewebten Zeuge, des Hanfs, Flachses, der Baumwolle, ferner des Papiers. Bei der Verfertigung der Zeuge kommt es darauf an, die Cohäsion und faserige Beschaffenheit der Materialien möglichst zu erhalten, während die Papierfabrikation dieselbe möglichst vollständig zerstört. Die Papierbereitung beruht im Uebrigen auf der Darstellung einer ziemlich reinen Cellulose, insofern dabei chemische Verhältnisse in Betracht kommen.

Holz.

Das Holz besteht aus Cellulose und sogenannten incrustirenden Materien, enthält aber überdies noch geringere oder grössere Mengen von Gummi, Harzen, Albuminaten u. dgl. m. nebst Wasser und anorganischen Salzen, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben.

Auch die sogenannte Waldwolle, die aus den grünen völlig ausgewachsenen Nadeln von *Pinus sylvestris* bereitet wird, indem man dieselben in Wasser einer Art Gährung unterwirft, und hierauf damit eine Reihe mechanischer Operationen anstellt, besteht im Wesentlichen aus Cellulose.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle: $C_{12}H_7 . (NO_4)_3 O_{10}$

Schiessbaumwolle.

Man erhält diese Nitroverbindung, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in eine Nitroverbindung, die als Cellulose betrachtet werden kann, in der 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 ersetzt sind. Demnach ist die Formel der Schiessbaumwolle $C_{12}\overbrace{H_7 . 3(NO_4)}O_{10}$ und ihre Bildung wird durch die Formelgleichungen:

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3(NO_5, HO) = C_{12}\overbrace{H_7 . 3(NO_4)}O_{10} + 6HO \quad \text{oder:}$$

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3(NO_5, HO) = C_{12}H_7N_3O_{22} + 6HO$$

erläutert.

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich durch ihr Aussehen durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch und ohne Kohle zu hinterlassen. Aus diesem Grunde hat man die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Schiesspulvers empfohlen. In der That hat die Schiessbaumwolle eine weit grössere Propulsivkraft als das Schiesspulver, allein dieser Vorzug wird aufgewogen durch gewisse Nachtheile. Man wendet sie aber mit Vortheil zum Felsensprengen an. Da sie von den stärksten chemischen Agentien: namentlich von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und übermangansaurem Kali u. s. w. nicht angegriffen wird, kann man sie auch mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, leicht zersetzbare Lösungen, wie Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kali u. dergl. zu filtriren.

Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Stickoxyd und wahrscheinlich noch

andere. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst sie sich nicht immer auf. Nach einer gewissen Methode aber dargestellt, löst sie sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück.

Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel, und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

Darstellung.

Darstellung. Es sind viele Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle angegeben. Die gewöhnlichsten Methoden sind folgende: Man taucht gereinigte, mit kohlensaurer Natronlösung gewaschene Baumwolle in ein Gemisch von 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Teihlen concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie vollständig aus, und trocknet sie bei einer 50°C. nicht übersteigenden Temperatur. Oder man bringt 1 Thl. gereinigte Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 31 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt mindestens 24 Stunden einwirken und behandelt dann die Wolle wie oben. Die so dargestellte Schiesswolle ist zur Collodiumbereitung geeignet.

Unter gewissen, nicht näher gekannten Verhältnissen scheint sich durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Baumwolle eine der Schiesswolle in ihren Wirkungen ähnliche Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{12}H_8.(NO_4)_2O_{10}$ zu bilden, demnach Dinitrocellulose, während die Schiesswolle Trinitrocellulose ist.

Auch aus anderen Arten von Cellulose erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

Amylum.

Syn. Stärke, Stärkemehl.

$C_{12}H_{10}O_{10}$

Amylum.

Dieses der Cellulose isomere histologisch organisirte Kohlehydrat stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht aus 0,185 bis 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen besteht, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten derselben werden besonders deutlich, wenn man die Stärke bis auf 200° C. erwärmt und hierauf mit Wasser befeuchtet.

Amylum

Das Amylum ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird es mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt es auf und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen. Denn lässt man das Wasser gefrieren, so scheidet sich die Stärke wieder in feinen Häutchen ab. Verdünnte Säuren führen in der Kälte die Stärke noch rascher in Kleister über. In der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Amylum zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker über.

geht durch verdünnte Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker über,

Diese Umwandlung benutzt man zur Darstellung des Traubenzuckers im Grossen. Salpetersäure löst in der Kälte das Amylum auf, und aus dieser Lösung wird durch Wasser eine explosive Nitroverbindung: das Xyloïdin, gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

und färbt sich durch Jod blau, durch Brom orange.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt ferner die Stärke gegen Jod und Brom. Durch Jod wird sie nämlich schön dunkelblau gefärbt, und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen von Jod erhalten, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Bis auf 160 bis 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt, und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung.

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a., wird die Stärke ebenfalls in Zucker verwandelt.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: das Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie das Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, und ausserdem noch andere thierische Stoffe: Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Amylum Chloral (vergl. S. 235).

Der Stärkekleister wird an der Luft allmählich sauer unter Bildung von Milchsäure.

In Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Amylum nicht.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor, und findet sich besonders reichlich im Mark der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Das Stärkemehl ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungsstoffe.

Die Grösse der Amylumkörnchen in den verschiedenen Pflanzen ist verschieden. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörnchen beträgt 0,185 Mm., jener der Amylumkörnchen von *Chenopodium Quinoa* 0,002 Mm.

Arrow-root.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel, und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, der Wurzel von *Curcuma angustifolia* und dem Wurzelstock der *Tacca pinnatifida* dargestellt wird.

Sago. Tapioca.

Das, **Sago** genannte, Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, **Tapioca**, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus der Wurzel von *Jatropha Manihot* gewonnen.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung desselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt, und sie hierauf so lange durch fliessendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfliesst. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden, und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt; sie hierauf zerdrückt, und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt, und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- oder Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker.

Ueberführung der Stärke in Zucker durch den Maischprocess bei der Branntwein- und Bierfabrikation.

Den gewöhnlichen Weingeist und Branntwein gewinnt man bekanntlich aus Kartoffeln und gewissen Cerealien. Diese aber enthalten nur Spuren von Zucker, wohl aber viel Stärke. Alkohol aber kann sich nur durch die Gährung des Zuckers bilden, denn die Stärke ist nicht der geistigen Gährung fähig. Aus diesem Grunde besteht die erste Hauptoperation bei der Branntweinfabrikation darin, die Stärke der Kartoffeln oder Cerealien in Traubenzucker zu verwandeln. Dies geschieht durch den sogenannten **Maischprocess**. Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich beim Keimen der Samen der Cerealien ein Ferment entwickelt, welches grosse Mengen von Stärke in Zucker verwandeln kann. Dieses Ferment ist namentlich in gekeimter Gerste und allen jenen Cerealien enthalten, die zur Fabrikation des Weingeistes Anwendung finden. Bei der Fabrikation des Getreidebranntweins lässt man die Körner, nachdem sie in Wasser eingeweicht sind (**Einquellen**), keimen, bis die sich bildenden Keime eine gewisse Länge erreicht haben. Der Keimprocess wird hierauf unterbrochen und das gekeimte Getreide getrocknet,

wodurch es in Malz verwandelt wird. Dieses, welches einerseits Stärkemehl und anderseits das Ferment *Diastas* enthält, wird nun **gemaischt**, d. h. vorher passend zerkleinert (geschroten), mit Wasser von 60 bis 70° C. behandelt, wodurch die Stärke in Zucker übergeführt wird. Die nun zuckerhaltige Flüssigkeit wird hierauf durch Bierhefe in geistige Gährung versetzt. Da die Kartoffeln beim Keimen keine Diastase entwickeln, so werden sie zur Kartoffelbranntweinfabrikation mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemaischt.

Bei der Bierfabrikation ist das Material Gerstenmalz. Das Maischen wird so geleitet, dass ein Theil der Stärke nur in Dextrin und der andere in Zucker verwandelt wird, was dadurch geschieht, dass ein Theil der Maische nur bis auf etwa 70° C. erwärmt, ein anderer aber gekocht wird, wodurch man die Zuckerbildung hemmt. Bei diesem Verfahren kommen Dextrin und Zucker in Lösung, während gewisse andere Stoffe: Cellulose, Kleber, Pflanzenalbumin und unverändertes Stärkemehl, als sogenannter **Malzteig** sich abscheiden. Die Lösung (**Bierwürze**) wird hierauf unter Zusatz von Hopfen bis zu einem gewissen Grade eingekocht, abkühlen gelassen und geklärt, und dann durch Bierhefe bei möglichst niederer Temperatur in geistige Gährung versetzt (vergl. S. 149).

hysiolo- sche erhält- isse des mylums s Nah- ungsmittel.

In physiologischer Beziehung ist das Stärkemehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so namentlich des Brodes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und vieler Gemüse ist. Das Stärkemehl dieser Nahrungsstoffe kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbirt werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmcanal durch die Einwirkung des pancreatischen- und Darmsaftes vor sich.

Veitere echnische nwendun- en der tärke.

In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appretiren der Zeuge und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Xyloïdin.

Xyloïdin: $C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_9}{NO_4}O_{10}$? Dieser durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärke sich bildende Nitrokörper ist weiss, unlöslich in Wasser, Alkokol und Aether, explodirt durch Schlag, und verbrennt bei 180° C. mit Heftigkeit. Durch reducirende Agentien geht es wieder in Stärke über. Nach obiger Formel wäre es **Nitramylon**.

Dem Amylum sich in ihren Eigenschaften am meisten nähernde und damit **isomere** Kohlehydrate sind:

nulin.

Inulin. Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung löslich ist, und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach **links** ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein.

In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

ichenin.

Lichenin. Moosstärke. Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse, und wird aus isländischem Moose ge-

wonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlensaures Natron enthält, erschöpft, und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte, halb-durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums.

Paramylon

Paramylon ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* enthalten, und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastase führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor.

Glycogen.

Glycogen. Zuckerbildende Substanz der Leber. Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen, neben einem während des Lebens selbe in Zucker umwandelnden Ferment, enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet, und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses, mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Mikroskop keinerlei Organisation zeigt; es ist geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf, und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure giebt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen, gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $C_{12}H_{10}O_{10}$, $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{12}H_{14}O_{14}$.

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst, und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

Gummi.

$C_{12}H_{10}O_{10}$.

Gummi.

Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergehen. Man theilt sie zweckmässig ein in

A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin).

B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

A. In Wasser lösliche Gummiarten.

1. Arabisches Gummi, Arabin, Arabinsäure.

Arabisches Gummi.

Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanz, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muschligem Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach **links** ablenkt, und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das Gummi verbindet sich mit Basen (daher und wegen der sauren Reaction der Name Arabinsäure) zu wenig beständigen Verbindungen. Seine Lösungen werden durch basisch-essigsaures Bleioxyd und kieselsaures Kali gefällt, in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, und es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, und in gewissen Pflanzenfamilien, so den **Mimosen** und **Cicadeen**, besonders reichlich enthalten. Zuweilen fliesst es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden **Acaciaarten**, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 bis 3 Procent Asche.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hierauf beruht seine Anwendung zur

Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen, der *Emulsio gummosa* und *oleosa*. Die *Emulsio gummosa* ist eine Auflösung von arabischem Gummi in Mandelmilch, die *Emulsio oleosa* eine mit Mandelöl versetzte Auflösung von arabischem Gummi. Die gewöhnliche Dinte ist eine Flüssigkeit, in der durch einen Gehalt an arabischem Gummi das Färbende: gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd, ein schwarzblauer Niederschlag, fein vertheilt schwebend (suspendirt) erhalten wird.

Anwendungen des Gummis. Dinte. Emulsio gummosa und oleosa

Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

2. Dextrin, Stärkegummi.

Dextrin.

Dieses Gummi findet sich in der Natur nicht, sondern bildet sich aus Amylum bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Diastas, und durch Kochen mit verdünnten Säuren; auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Das Dextrin kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein; wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationsebene des Lichtes stark nach **rechts** dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure giebt, und dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt.

Gewinnung.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt, und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem etwa 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C.

Eine ältere Methode besteht darin, das Stärkemehl für sich auf 210° C. zu erhitzen. Dieses pulverförmige und gelbliche Dextrin wurde als sogenanntes **Leiocome** in den Handel gebracht. Auch durch Einwirkung von Malz (Diastas) auf Stärke wird es erzeugt. Es ist daher im Biere enthalten. Wenn durch die Einwirkung des Diastas sich die Stärke aufgelöst hat, und man erhitzt rasch zum Kochen, so wird die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert, kocht man aber nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Zucker.

Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummis.

B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

Bassorin

Bassorin.

ist der wesentliche Bestandtheil des **Traganthgummis**, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kömmt, und aus

gewissen im Orient vorkommenden Astragalusarten (*Astragalus verus* und *A. creticus*) ausfliesst, — ferner des Bassoragummis, eines von gewissen Acaciaarten abstammenden Gummis. Diese beiden Gummiarten, sowie das Kirschgummi enthalten neben Arabin einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen, dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt.

Pflanzenschleim.

Pflanzenschleim.

Man versteht darunter einen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten und mit dem Bassorin wahrscheinlich identischen Stoff, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt, und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physikalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Pflanzenschleim in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure.

Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium*: Flohsamen, von *Linum usitatissimum*: Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim) die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

Zucker.

Unter diesem generellen Namen begreift man eine Anzahl zunächst durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugter, grösstentheils krystallisationsfähiger, indifferenter Kohlehydrate, die einen mehr oder minder süssen Geschmack besitzen. Nach ihrem Verhalten gegen bestimmte Fermente müssen sie in zwei Gruppen gebracht werden. Die eine Gruppe:

A. Die gährungsfähigen Zuckerarten umfassend, begreift solche Stoffe in sich, die unter der Einwirkung der Bierhefe sich direct oder indirect in Alkohol und Kohlensäure spalten, d. h. mit anderen Worten: der geistigen Gährung fähig sind. Die zweite Gruppe:

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten, umfasst eine Reihe süss schmeckender Kohlehydrate, die der geistigen Gährung nicht fähig sind.

A. Gährungsfähige Zuckerarten.

Traubenzucker.

Syn. Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker, Glucose.

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,aq.$$

Diese Zuckerart krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümlichen Massen, die sich unter dem Mikroskop aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend erweisen. Der Traubenzucker schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in Weingeist löslich, und bewirkt in seinen Lösungen eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Aus Alkohol krystallisirt, enthält er kein Krystallwasser und schmilzt erst bei 146° C., während der krystallwasserhaltende schon bei 86° C. schmilzt, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. In höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist, und die Formel: $C_{12}H_9O_9$ haben soll. Man nennt diesen Körper Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Bildung von Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und anderen Producten, worunter ein bitter schmeckender Stoff: Assamar.

Traubenzucker. Eigenschaften. Caramel. Assamar.

Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; der Traubenzucker-Baryt hat die Formel: $2\,(C_{12}H_{12}O_{12}),\ 3\,BaO$, die Bleiverbindung dagegen wäre nach den vorhandenen Angaben: $C_{12}H_{11}O_{11},\ PbO,\ 2\,PbO$. Man nennt solche Verbindungen Saccharate.

Saccharate.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschiessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, und krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $C_{12}H_{12}O_{12},\ NaCl + aq.$ Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2\,(C_{12}H_{12}O_{12}),\ NaCl + 3\,aq.$ zusammengesetzt. Mit Bromnatrium giebt er eine schön krystallisirte Doppelverbindung: $2\,(C_{12}H_{12}O_{12}),\ NaBr$.

Traubenzucker-Kochsalz.

Auch mit organischen Säuren verbindet sich der Traubenzucker zu wenig stabilen Verbindungen, deren Charakter der der weiter unten zu beschreibenden Glucoside ist. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber noch nicht genauer studirt.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich,

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich. So oxydirt er sich bei Gegenwart starker Basen sehr leicht. Erhitzt man eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali, so nimmt sie alsbald eine dunkelbraune Färbung an; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe).

und reducirt namentlich schon in der Kälte Kupferoxydsalze in alkalischer Lösung zu Oxydul,

Aus Kupferoxydlösungen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart freier Alkalien schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rothes Kupferoxydul, oder gelbes Kupferoxydulhydrat ab, und diese Reduction des Kupferoxyds findet auch dann noch statt, wenn die Lösung nur 0,0001 Zucker enthält. Es beruht hierauf eine Methode zur Ausmittelung des Traubenzuckers (Trommer's Zuckerprobe), und ein Verfahren, den Zuckergehalt einer Lösung auf volumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen (Fehling's Methode), auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Bei der Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung entsteht eine krystallisirbare, der Citronen- oder Weinsäure ähnliche organische Säure: Gummisäure, $C_6 H_5 O_{10}$(?), und ausserdem ein gummiähnliches, indifferentes Kohlehydrat, welches durch Schwefelsäure wieder in Zucker verwandelt wird. Beide Verbindungen sind noch wenig studirt.

ebenso Silber-, Gold-, Quecksilberoxydul- und Wismuthsalze.

Auch aus Wismuth-, Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen scheidet der Zucker beim Kochen die Metalle aus, aus Sublimatlösung Calomel. (Versilberungsflüssigkeit für Glas enthält Zucker.)

Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Traubenzucker eine gepaarte Schwefelsäure: die Zuckerschwefelsäure, Salpetersäure führt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $C_8 H_6 O_6$, eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse; bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton: $C_{12} H_{10} O_2$, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid; durch Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wird aus dem Traubenzucker Ameisensäure erzeugt, durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Propionsäure und als Endproduct Kohlensäure und Oxalsäure.

Verhalten des Traubenzuckers gegen Fermente, gegen Hefe.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Traubenzuckers gegen gewisse Fermente.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe, eine mikroskopische Pflanze auf der niedersten Stufe der Organisation, *Torula Cerevisiae*, unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so verwandelt er sich in Alkohol und Kohlensäure, und zwar derart, dass 1 Aeq. Traubenzucker 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure (Kohlensäure $= CO_2$) liefert:

Geistige Gährung.

1 Aeq.	Traubenzucker	$C_{12} H_{12} O_{12} =$
2 „	Alkohol . . .	$C_8 H_{12} O_4$
4 „	Kohlensäure .	$C_4 \quad O_8$
		$C_{12} H_{12} O_{12}$

Alkohol und Kohlensäure sind aber nicht die einzigen dabei entstehenden Producte, denn in der vergohrenen Flüssigkeit finden sich stets auch geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure, unter Umständen auch höhere Alkohole, wie Amylalkohol, und fette Säuren.

Hefe, Bildung und Eigenschaften derselben.

Die Hefe entwickelt sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige eiweissartige Stoffe und phosphorsaure Salze enthalten, wie im Traubensafte, der Bierwürze, wenn diese Flüssigkeiten mit der Luft in Berührung sind oder waren. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung, und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer grauen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab. Dies ist die Hefe. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sie sich aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekügelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellenmembran und einen flüssigen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Ausserdem enthalten sie Aschenbestandtheile, namentlich phosphorsaure Salze. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von 18° bis 25° C. gähren, und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niederer Temperatur von 0° bis +7° C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorruft.

Ober- und Unterhefe.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekügelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung kommen. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A*, Fig. 13, mittelst eines durchbohrten Korks eine an beiden Enden offene Glasröhre *a*, die man aber vorher am Ende *b* mit Fliesspapier gut überbunden und hierauf mit Hefe gefüllt hat, so geht natürlich eine Diffusion der Zuckerlösung und der Flüssigkeit, in der die Hefenkügelchen suspendirt sind, vor sich, demungeachtet aber tritt die Gährung nur in der Röhre *a b* ein, in der die Zuckerlösung mit den Hefenzellen in unmittelbare Berührung kommt, während in dem äusseren Gefässe der Zucker keine Veränderung erleidet.

Fig. 13.

Unwirksamwerden der Hefe.

Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 69 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100° C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zucker-

lösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht), und dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure und im Falle nur sehr wenig Hefe zugesetzt wurde, die Anwesenheit phosphorsaurer Salze und stickstoffhaltiger Körper sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit oder zu grosse Menge freier Säure sie verzögert.

Durch neuere sehr ausgedehnte, aber allerdings noch keineswegs völlig abgeschlossene Untersuchungen über die geistige Gährung scheint soviel nachgewiesen, dass die Wirkung der Hefe bei der Gährung auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen ihr und dem vorhandenen Zucker beruhe; dass ferner die während der Gährung stattfindende Vermehrung und Neubildung der Hefe auf Kosten der Elemente des Zuckers erfolge (vergl. Gährung im Allgemeinen), und dass endlich die Hefe zu ihrer Entwickelung Sauerstoff bedürfe, welchen sie der Luft entnehme, wenn diese den Zutritt hat, aber bei Abschluss derselben dem Zucker selbst. Die Gährung erscheint demnach als ein chemisch-physiologischer Vorgang, und die Hefe als wahre Pflanze. Eine Gleichung aber, welche ausdrückt, warum bei dieser Wechselwirkung zwischen Zucker und Hefe als die einzigen in erheblicher Menge auftretenden Endproducte nur Alkohol und Kohlensäure erscheinen, ist vorläufig nicht möglich.

'erhalten es Traubenzuckers egen ıulende ıierische toffe. Ilchsäure- nd Buttersäuregährung.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen, und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit diesen Fermenten bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt sich der Traubenzucker zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure. Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

1	Aeq.	Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$ =	Milchsäuregährung
2	„	Milchsäure	$2(C_6H_6O_6)$ =	
2	„	„	$C_{12}H_{12}O_{12}$ =	Buttersäuregährung
1	„	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	
4	„	Kohlensäure	C_4O_8	
4	„	Wasserstoff	H_4	
			$C_{12}H_{12}O_{12}$	

chleimige ährung.

Unter gewissen nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz, verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist $C_{12}H_{14}H_{12}$. Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem Ersterer 2 Aeq. H aufnimmt.

orkommen.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süsser Pflanzenfrüchte, und ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trocknen Feigen und anderem getrockneten Obste zu beobachten. Er ist ausserdem

im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. Pathologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr) leiden, und findet sich im Harn überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* findet er sich übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten.

Bildung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann den Traubenzucker aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen. Aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren, aus Amylum und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und durch Diastas, aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren und gewissen Salzen; in der Leber erzeugt er sich aus dem darin vorkommenden Glycogen durch die Einwirkung des Leberferments, im übrigen thierischen Organismus aus Stärke, die von aussen mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangt, durch das Ferment des Speichels, Bauchspeichels, Darmsaftes u. s. w. Der Traubenzucker bildet sich endlich bei der Spaltung der Glucoside, gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen, durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente, doch ist dabei zu bemerken, dass der bei der Spaltung der Glucoside erhaltene Zucker häufig mit dem Traubenzucker nicht identisch ist. Aus der Bildung des Traubenzuckers bei der Behandlung der Cellulose mit verdünnten Säuren folgt von selbst, dass man Traubenzucker aus Holz, aus Papier und Leinwand gewinnen könne, wie es in der That der Fall ist.

Bildung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht, und die wässerige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harn gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Darstellung.

Wegen seiner mehrfachen technischen Anwendungen stellt man den Traubenzucker fabrikmässig dar, und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen, und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze, und von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harn enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren.

Saccharimetrie.

Die Methoden, deren man sich zur Ermittelung des Zuckergehaltes von Lösungen bedient, gleichviel, ob es sich dabei um Traubenzucker oder Rohrzucker handelt, fasst man unter der allgemeinen Bezeichnung Saccharimetrie zusammen. Die üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich in drei Classen theilen: 1) Die aräometrische Probe; 2) die optische Probe; 3) das chemische Verfahren. Ihr näheres Detail gehört in technologische und analytische Handbücher, wir beschränken uns daher hier auf folgende Bemerkungen.

Aräometrische Probe.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt durch eigens zu diesem Zwecke construirte Aräometer: sogenannte Saccharimeter.

Optische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass der Zucker in Lösungen den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, und dass das Drehungsvermögen derselben ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirt, welche den Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels angeben, und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen.

Polarisationsapparat.

Chemische Proben. Fehling's Methode.

Von den chemischen Proben soll die Fehling'sche etwas näher erläutert werden. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titrirt, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Kupferlösung so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittelung des Zuckergehalts des Harns.

Auch aus der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure kann man den Gehalt einer Zuckerlösung berechnen, doch leidet diese Methode an einigen Fehlerquellen, deren Eliminirung ihre Einfachheit sehr beeinträchtigt.

Gallisiren des Weins.

Der in den Handel gebrachte Stärkezucker wird zur Bereitung von Weingeist und zum Gallisiren des Weins angewendet. Das Gallisiren des Weins ist ein Verfahren, um in schlechten Jahren, wo in Folge mangelhaften Reifens der Trauben der Saft viel freie Säure und wenig Zucker enthält, noch einen trinkbaren Wein zu erzeugen. Dies geschieht gewöhnlich dadurch, dass man den Traubensaft um so viel mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben der eines normalen Traubensaftes wird, und hierauf so viel Traubenzucker zusetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls dem eines normalen Traubensaftes gleichkommt. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein. Schlecht bereitete gallisirte Weine

enthalten auch nach der Gährung noch einen bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker. Auch bei der gewöhnlichen Bereitung des Champagners (vergl. S. 148) ist der Zuckerzusatz ein wesentliches Moment.

Fruchtzucker. Fruchtzucker. Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet, und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren, und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Aus dem Rohrzucker und zuweilen auch aus anderen Kohlehydraten erhält man zuweilen einen Zucker: Invertzucker, der ein Gemenge von gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker ist. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft.

Rohrzucker.

$C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$.

Rohrzucker. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süss als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Gerstenzucker. Beim längeren Liegen wird der Gerstenzucker wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht der Rohrzucker in Caramel über, und liefert bei der trocknen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; dieselbe Veränderung erleidet der Rohrzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe (Invertzucker). Wird der Rohrzucker mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, so wird er optisch unwirksam.

Der durch verdünnte Säuren modificirte Rohrzucker (Invertzucker) nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam direct 2 Aeq. H auf, und verwandelt sich in Mannit:

$$\underset{\text{Invertzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + 2\,H = \underset{\text{Mannit}}{C_{12}H_{14}O_{12}}$$

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso giebt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferoxydlösungen in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von akalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Der Rohrzucker scheidet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, und mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali, $C_{12}H_{11}O_{11}.KO$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckerkalk: $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$, verhält sich dem Traubenzuckerkalk analog. Die Verbindung ist in Wasser löslich, und kann ohne Veränderung lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Der Rohrzucker scheint nicht direct gährungsfähig zu sein; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Safte des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Safte gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blüthenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna, in Südamerika, aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, und aus der Runkelrübe in Europa.

Gewinnung des Rohzuckers.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, und seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Indem die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben mitzutheilen. Der aus dem Zuckerrohr oder aus den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupsdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse, und dient zur Rumbereitung (vergl. S. 148).

Raffiniren desselben.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der in den Handel kommende Rohzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niederer Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Howard's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte

eingedampft, und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren, und erhält dann eine gestörte Krystallisation in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte von dem aus dem Thon allmählich ausfliessenden Wasser verdrängt, und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle anlagern.

Hutzucker.

Kandiszucker.

Praktische Bemerkungen. Der Rohrzucker dient, wie bekannt, zum Versüssen unserer Speisen und Getränke, ausserdem wird er in der Pharmacie vielfach als Geschmackscorrigens, zur Bereitung des Syrups, der *Elaeosacchara* und anderer Arzneipräparate angewendet.

Praktische Bemerkungen.

Nach dem Grade ihrer Reinheit heissen die raffinirten Zucker: Bastern-, Lumpenzucker, Melis, Raffinade, wovon die letzte Sorte die feinste ist. Durch Abdampfen des beim Raffiniren des Lumpen- und Meliszuckers erhaltenen Syrups erhält man ein gröbliches gelbes Pulver, welches als Farinzucker in den Handel gebracht wird. Auch der Rohzucker wird als Thomaszucker zuweilen im Kleinhandel verkauft. Unter der Bezeichnung Syrup versteht man in der Pharmacie bis zu einem gewissen Consistenzgrade abgedampfte Zuckerlösungen. Man giebt ihnen häufig gewisse heilkräftige Zusätze.

Die saccharimetrischen Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen bedient, stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, die zur Werthbestimmung des Traubenzuckers Anwendung finden.

Dem Rohrzucker sehr nahe stehen einige seltenere Zuckerarten, die aber ungeachtet der Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung und vieler ihrer Eigenschaften doch nicht damit zusammengeworfen werden dürfen. Es sind dies folgende:

Trehalose: $C_{12}H_{11}O_{11} + 2$ aq. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, und ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf 180° C. noch nicht verändert, und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.

Trehalose.

Mycose: $C_{12}H_{11}O_{11} + 2$ aq. Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose.

Mycose.

Melezitose: $C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briancon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze*, *Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezi-

Melezitose.

tose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süssen Geschmack, und durch ein um 1/4 stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt es langsamer ab, als das des Rohrzuckers, und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über.

Melitose.

Melitose: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2$ aq. Die australische Manna (von *Eucalyptusarten*) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süssen Geschmack besitzen, und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100° C. verliert sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Dasselbe ist syrupartig, und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Es reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul, ist aber nicht gährungsfähig. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden.

Eucalyn.

Milchzucker.

Syn. *Saccharum lactis.*

$$C_{12}H_{11}O_{11} + \text{aq. oder } C_{24}H_{22}O_{22} + 2\text{ aq.}$$

Milchzucker.

Eigenschaften.

Der Milchzucker krystallisirt in milchweissen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er schmeckt ziemlich schwach süss, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, und auch an der Luft nicht feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Bis auf 130° C. erhitzt verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel: $C_{12}H_{10}O_{10}$, über. Die Producte der trocknen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur (Gallactinsäure und Pectolactinsäure).

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in eine direct

gährungsfähige Zuckerart, die dem Traubenzucker zwar sehr ähnlich ist, sich davon aber durch eine abweichende Krystallform, durch ein stärkeres Rotationsvermögen und durch die Unfähigkeit, sich mit Kochsalz zu verbinden, unterscheidet. Man hat diese Zuckerart **Lactose** genannt.

Lactose.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. Neben der Schleimsäure wird aber auch active Weinsäure gebildet. Behandelt man ihn in der Wärme mit Brom und Wasser, und kocht mit Silberoxyd oder einer anderen Base, so entsteht eine krystallisirbare in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure von der empirischen Formel: $C_{12}H_{10}O_{12}$, welche mit der Diglycoläthylensäure isomer ist, und daher den Namen **Isodiglycoläthylensäure** erhalten hat. Sie liefert krystallisirbare Salze. Auch aus arabischem Gummi hat man sie erhalten.

Isodiglycoläthylensäure.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über, und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faule Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Caseïn erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

In den übrigen Eigenschaften stimmt der Milchzucker mit den übrigen Zuckerarten überein.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreich ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (**Lactocele**), und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käsereien, indem man die **Molken**: die nach der Abscheidung des Käsestoffs aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebrannten Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft, und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, und hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung *Saccharum lactis* in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneipulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gern eintritt.

Molken.

Auch in den **Molken** ist er ein sehr wesentlicher Bestandtheil. Unter der Bezeichnung Molken versteht man nämlich die opalisirende Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man aus der Milch den Käsestoff, einen ihrer Bestandtheile, durch Laab, durch welchen er gerinnt, oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure oder Weinsäure, ausscheidet. Erstere heissen **süsse**, Letztere **saure Molken**. Die Molken sind Milch **minus** Käse-

stoff, bis auf einen geringen Bruchtheil des Letzteren, der in den Molken aufgelöst und suspendirt bleibt. Ihre Bestandtheile ausser Wasser sind Milchzucker, Fette, geringe Mengen von Milchsäure und anorganische Salze. Sie finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren. Bekanntlich wird die Milch einige Zeit sich selbst überlassen sauer, und zugleich gerinnt sie, wird dick. Dieser Vorgang beruht auf der Zerlegung des Milchzuckers in Milchsäure durch den als Ferment wirkenden, allmählich sich zersetzenden Käsestoff. Da aber die Milchsäure fällend auf den aufgelösten Käsestoff wirkt, so tritt mit der Bildung der Milchsäure beinahe gleichzeitig die Gerinnung der Milch, d. h. die Fällung des Käsestoffs, ein. Wenn man aus saurer Milch den geronnenen Käsestoff durch Coliren entfernt, so hat man ebenfalls Molken.

Sauerwerden der Milch.

Es verdient hier noch Erwähnung, dass die Kalmücken und Tartaren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten, welches Arsa, Kumis, Tschigam genannt wird. Seitdem man weiss, dass der Milchzucker der geistigen Gährung fähig ist, hat diese Thatsache nichts Auffallendes mehr.

Kumis der Tartaren.

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten.

Wir zählen zu diesen:

Inosit.

Syn. Phaseomannit.

$C_{12}H_{12}O_{12} + 4\ aq.$

Inosit.

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschiessende, und dann 3 bis 4''' lange Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, und sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure noch mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er kein Kupferoxydul, und seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam.

Der Inosit ist unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig, durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Milchsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn, und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen und

scheint auch in anderen Pflanzen vorzukommen. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht dargestellt.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft, und so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus. Darstellu

Die physiologische Bedeutung des Inosits und die Stelle, die er im Stoffwechsel einnimmt, sind noch gänzlich unbekannt. Möglicherweise entsteht er durch eine Spaltung der Albuminate.

Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet: Scyllit.

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser, und giebt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Sorbit,

Syn. Sorbin,

$C_{12}H_{12}O_{12}$

nennt man eine nicht gährungsfähige Zuckerart, die farblose, durchsichtige Rhombenoctaëder darstellt. Der Sorbit knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt süss wie Rohrzucker. In Wasser ist er leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Er reducirt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt, und liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach links. Beim Erhitzen verwandelt er sich in eine braune sauer reagirende Masse. Sorbit.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er neben etwas Traubensäure, Weinsäure, und Monoweinsäure, eine neue Säure: die Aposorbinsäure $C_{10}H_8O_{14}$. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 110° C. Sie scheint zweibasisch zu sein, und liefert krystallisirbare Salze. Aposorbinsäure.

Man hat den Sorbit aus dem Safte der Vogelbeeren erhalten (*Sorbus Aucuparia*).

Aus dem Vogelbeersafte lässt sich nach dem theilweisen Neutralisiren mit Kalkmilch durch Destillation mit Schwefelsäure ein ölartiger Körper von schwach sauren Eigenschaften gewinnen, der bei der Behandlung mit Aetzkali oder auch wohl durch Kochen mit Salzsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine wohlcharakterisirte Säure übergeht, die

Sorbinsäure: $C_{12}H_8O_4$. Diese Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei 134,5° C. schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure und zersetzt die kohlensauren Salze. Sorbinsäure.

Ihre Salze krystallisiren, und haben die allgemeine Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{|}{H}_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Die Säure ist demnach einbasisch. Auch das Amid der Sorbinsäure: $\left.\begin{matrix} C_{12}\overset{|}{H}_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist dargestellt, sonach das Radical: $C_{12}H_7O_2$, Sorbyl, in die Atomgruppe des Ammoniaks übertragen.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Pectinstoffe.

Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht, und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden, und sind optisch unwirksam.

Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker ein Gelée bilden.

Aus dem Safte reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, und zur Fällung der Albuminate mit Gerbsäure behandelt, und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos, und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Pectinsäure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird, und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure über, die sauer schmeckt, und aus alkalischen Kupferoxydauflösungen Kupferoxydul reducirt.

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zweite Gruppe.

Mannit und mannitähnliche Körper.

Wir handeln unter diesem Gattungsnamen einige stickstofffreie organische Verbindungen ab, als deren Repräsentant der unten zu beschreibende Mannit anzusehen ist. Diese Stoffe haben viele Aehnlichkeit mit den Kohlehydraten, und insbesondere mit den Zuckerarten, namentlich zeichnen sie sich durch süssen Geschmack aus, und einige können sogar in geistige Gährung versetzt werden. Allein es ist wahrscheinlich, dass sie nicht als solche in die geistige Gährung übergehen, sondern erst, nachdem sie in wirklichen Zucker verwandelt sind. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Kohlehydraten dadurch, dass sie einen Ueberschuss von Wasserstoff, das heisst mehr Wasserstoff- wie Sauerstoffäquivalente enthalten. Sie gehören sehr wahrscheinlich zur Classe der mehratomigen Alkohole, was für den Mannit, Dulcit und Erythrit bereits nachgewiesen ist.

Mannit.

Syn. Mannazucker.

$C_{12}H_{14}O_{12}$

Mannit. Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süssen Geschmack, ist aber als solcher nicht gährungsfähig und reducirt auch aus Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul. Wird der Mannit auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200° C. verliert er 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Mannitan: $C_{12}H_{12}O_{10}$, eine süss schmeckende, syrupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig. (Mannitan.)

Wird Platinmohr mit einer concentrirten Mannitlösung befeuchtet, so findet beträchtliche Erwärmung statt, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und in der Lösung ist nun eine unkrystallisirbare nichtflüchtige Säure, Mannitsäure, von der Formel $C_{12}H_{12}O_{14}$, und direct gährungsfähiger Zucker enthalten, der mit Hefe zusammengebracht, Alkohol und Kohlensäure liefert, und Kupferoxydsalze schon in der Kälte zu Oxydul reducirt, aber optisch unwirksam ist. Man hat ihn Mannitose genannt. (Mannitose.)

Auch durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure bei möglichst niederer Temperatur wird Zucker gebildet, der direct gährungsfähig ist.

Die Ueberführung des Mannits in Zucker erfolgt übrigens auch, wenn man Mannit in wässeriger Lösung und bei einer Temperatur von 10 bis 20°C. mit dem Gewebe der Testikeln (Hoden) von Menschen oder Thieren zusammenbringt. Für diese eigenthümliche Art der Zuckerbildung lässt sich gegenwärtig eine Erklärung nicht geben.

Mannit liefert, mit Käsestoff und Kreide gähren gelassen, Alkohol.

Lässt man Mannit mit Kreide und Käsestoff unter den für Gährungen erforderlichen Verbindungen zusammenstehen, so tritt bald Gährung ein, und unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff bildet sich eine reichliche Menge Alkohol und Milchsäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgange sich aus dem Mannit zuerst Zucker bildet.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Mannit nicht in Zucker verwandelt.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gepaarte Schwefelsäure: die Mannit-Schwefelsäure, $C_{12}H_{14}S_6O_{30}$, mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert er Zuckersäure und Oxalsäure.

Ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure verwandelt den Mannit in Nitromannit (s. unten), der als salpetersaurer Mannit betrachtet werden kann.

Erhitzt man Mannit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so erhält man Caproyljodür (Hexyljodür), $C_{12}H_{13}, J$, oder eine damit isomere Verbindung:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 11\,HJ = C_{12}H_{13}J + 12\,HO + 10\,J.$$

Beim Erhitzen von Mannit mit Phosphorjodür bilden sich verschiedene flüchtige Jodverbindungen, worunter Jodmethylen: C_2H_2, J.

Mit Bleioxyd und Kalk geht der Mannit wenig beständige Verbindungen ein.

Verbindungen des Mannits mit Säuren.

Der Mannit verhält sich gegen organische Säuren ähnlich wie das Glycerin. Er verbindet sich nämlich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden ähnlichen Verbindungen, die als zusammengesetzte Aether des Mannitans angesehen werden können.

Die Verbindungen des Mannitans mit organischen Säuren erhält man direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit oder Mannitan in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Glasröhren.

Unter der Einwirkung zersetzender Agentien zerfallen sie in die angewandte Säure und Mannitan.

Es sind Verbindungen des Mannitans mit Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Weinsäure und Salzsäure dargestellt.

Der Mannit wirkt gelinde abführend, und wird deshalb in der Medicin angewendet.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Mannit ist ein im Pflanzenreiche ziemlich verbreiteter Stoff. Am reichlichsten ist er in der Manna enthalten: dem eingetrockneten Safte der Mannaesche: *Fraxinus Ornus*, der durch Ein-

schnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Safte vieler anderer Pflanzen, der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna cannellata*.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die einfachste Art, den Mannit darzustellen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen, und den beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, und bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit. Wenn man berücksichtigt, dass der Zucker, um in Mannit überzugehen, 2 Aeq. H aufnehmen muss, so erscheint es nach Obigem bemerkenswerth, dass ebensowohl bei der schleimigen Gährung, wie bei der Milchsäuregährung, sich Wasserstoff entwickelt, sonach Wasserstoff *in statu nascendi* zugegen ist.

Nitromannit $C_{12}H_8.(NO_4)_6O_{12}$

Nitromannit

Man erhält diese Nitroverbindung aus dem Mannit, indem man ihn in concentrirter Salpetersäure auflöst, und hierauf Schwefelsäure zusetzt, worauf sich der Nitromannit ausscheidet.

Derselbe bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Durch Schlag dagegen explodirt er mit heftigem Knall.

explodirt durch Schlag.

Man hat den Nitromannit statt des Knallquecksilbers in den Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Bei längerem Aufbewahren scheint er sich aber zu zersetzen.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird er in gewöhnlichen Mannit zurückverwandelt. Verhält sich demnach von den Nitroverbindungen verschieden.

Theoretisches.

Theoretisches. Nach seinem ganzen Verhalten erscheint der Mannit als ein sechsatomiger Alkohol, und erhält von diesem Gesichtspunkte aus die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_{12}H_8} \\ H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$$

Der Nitromannit ist der neutrale Salpetersäureäther des Mannits und bekommt dann die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C_{12}H_8} \\ (\overset{I}{NO_4})_6\end{matrix}\right\}O_{12}$$

In der That ist sein Verhalten keineswegs das eines Nitrokörpers, denn durch reducirende Agentien geht er in gewöhnlichen Mannit über.

Für die angedeutete Natur des Mannits spricht ferner sehr gewichtig sein Verhalten zu Jodwasserstoff. So wie man bei der Behandlung des Glycerins mit Jod-

wasserstoff das Jodür des einatomigen Alkoholradicals von gleichem Kohlenstoffgehalt, Propyljodür, erhält, so liefert der Mannit das Jodür des entsprechenden einatomigen Alkoholradicals, nämlich Caproyljodür (vergl. S. 618).

Der Mannit verbindet sich endlich, ähnlich dem Glycerin, mit organischen Säuren unter Austritt von Wasser. Diese Verbindungen sind aber nicht den neutralen Glyceriden vergleichbar, denn es sind in ihnen nicht sämmtliche typische Wasserstoffäquivalente des Mannits ersetzt.

Das Studium dieser Verbindungen lässt noch manches zu wünschen übrig, und es ist deshalb nicht möglich, sie mit voller Sicherheit ins System einzureihen. Gewöhnlich betrachtet man sie als zusammengesetzte Aether des Mannitans, welcher die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_8\\ H_4\end{matrix}\right\}O_{10}$$

erhält, welche ausdrücken soll, dass dieser Körper durch einfachen Austritt von Wasser aus dem Mannit entsteht, durch Wasseraufnahme wieder in diesen zurückverwandelt werden kann, demnach dasselbe Radical, aber nur vier typische Wasserstoffäquivalente enthält. In den Verbindungen des Mannitans mit organischen Säuren sind alle vier oder nur zwei dieser typischen H-Aequivalente durch organische Säureradicale ersetzt. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_8\\ (C_8H_7O_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_{10} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_8\\ (C_8H_7O_2)_4\end{matrix}\right\}O_{10}$$

Dibutyrylmannitan — Tetrabutyrylmannitan

Die Mannitschwefelsäure ist eine das Radical Sulfuryl und Mannityl enthaltende Sulfosäure, und erhält von diesem Gesichtspunkte aus die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}H_3\\ \overset{vi}{C_{12}}H_8\\ (S_2O_4)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_{18}$$

Sie zerfällt sehr leicht in Mannit und Schwefelsäure.

Es sind drei Säuren bekannt, welche nach ihren empirischen Formeln zum Mannit in einer Beziehung stehen, welche diejenige der den Alkoholen entsprechenden Säuren ist: Mannitsäure, Zuckersäure und Schleimsäure.

Die Mannitsäure verhält sich zum Mannit wie die Glycerinsäure zum Glycerin:

$$\underset{\text{Mannit}}{C_{12}H_{14}O_{12}} - 2H + 2O = \underset{\text{Mannitsäure}}{C_{12}H_{12}O_{14}}$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_6H_8O_6} - 2H + 2O = \underset{\text{Glycerinsäure}}{C_6H_6O_8}$$

Zucker- und Schleimsäure verhalten sich zur Mannitsäure wie die Oxalsäure zur Glycolsäure:

$$\underset{\text{Mannitsäure}}{C_{12}H_{12}O_{14}} - 2H + 2O = \underset{\text{Zucker- und Schleimsäure}}{C_{12}H_{10}O_{16}}$$

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{C_4H_4O_6} - 2H + 2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

Zuckersäure erhält man in der That durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, und die typischen Formeln dieser Säuren gestalten sich im Verhältniss zum Mannit wie folgt:

$$\underset{\text{Mannit}}{\left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_8\\ H_6\end{matrix}\right\}O_{12}} \qquad \underset{\text{Mannitsäure}}{\left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_6O_2\\ H_6\end{matrix}\right\}O_{12}} \qquad \underset{\text{Zuckersäure}}{\left.\begin{matrix}\overset{vi}{C_{12}}H_4O_4\\ H_6\end{matrix}\right\}O_{12}}$$

Mannitsäure Mannitsäure, $C_{12}H_{12}O_{14}$. Gelbliche, gummiartige Masse, an der Luft zerfliessend, und schon bei 100° C. unter Bräunung sich zersetzend, leicht löslich in Wasser und Alkohol, beinahe unlöslich in Aether; die Säure schmeckt rein sauer, ihre Lösungen treiben die Kohlensäure aus den Carbonaten aus, und lösen Zink unter Wasserstoffgasentwickelung. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheiden sie Kupferoxydul, aus Silberlösung metallisches Silber aus.

Die Mannitsäure ist wie es scheint eine zweibasische Säure, und bildet meist leicht lösliche amorphe oder krystallinische Salze. Der Analogie mit der Glycerinsäure zufolge sollte sie einbasisch sein.

Man erhält die Mannitsäure neben Mannitose und neben Mannitan oder einem isomeren Körper bei der Oxydation des Mannits durch Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur.

Dulcit.

Syn. Dulcin. Melampyrin.

$C_{12}H_{14}O_{12}$

Dulcit. Der Dulcit ist im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, in *Scrophularia nodosa*, in *Rhinanthus crista galli*, wahrscheinlich auch in *Evonymus europaeus* und in einer aus Madagascar kommenden, ihrer Abstammung nach unbekannten Mannaart enthalten.

Der Dulcit (Dulcose) bildet grössere Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, die schwach süss schmecken, bei 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein, mit dem er, wie obige Formel zeigt, auch gleich zusammengesetzt ist. Bei der Oxydation mit Salpetersäure dagegen liefert er nicht Zuckersäure und Oxalsäure, sondern Schleimsäure und etwas Traubensäure. Gegen Jodwasserstoff verhält er sich wie der Mannit.

Isodulcit. Isodulcit hat man einen dem Mannit und Dulcit isomeren, in seiner Krystallform mit dem Rohrzucker übereinstimmenden, süss schmeckenden und nicht gährungsfähigen Körper genannt, der einmal bei der Darstellung des Quercetins aus Quervitrin erhalten wurde. Er unterscheidet sich aber vom Dulcit durch Krystallform, durch Löslichkeit in Alkohol, durch einen niedrigeren Schmelzpunkt, und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach rechts dreht, Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen abscheidet, und bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern wahrscheinlich Zuckersäure liefert.

Erythrit.

Syn. Erythroglucin, Erythromannit, Pseudo-Orcin, Phycit.

$C_8H_{10}O_8$

Erythrit. Grosse, farblose, diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems von schwach süssem Geschmack, beim Erhitzen auf 120° C. schmel-

zend, stärker erhitzt sich zersetzend; es bildet sich dabei ein zuckerähnliches Zersetzungsproduct, welches alkalische Kupferoxydlösungen reducirt. In Wasser ist der Erythrit leicht löslich, wenig aber in Alkohol.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert er Oxalsäure und Essigsäure unter Wasserstoffgasentwicklung.

Platinmohr führt ihn in verdünnter Lösung in eine der Mannitsäure ähnliche Säure über, bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Jodwasserstoffsäure setzt den Erythrit in eine dem Butyljodür isomere ölige Flüssigkeit: in Jodwasserstoff-Butylen, C_8H_8, HJ, um:

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_8H_{10}O_8} + 7\,HJ = \underset{\text{Jodwasserstoff-Butylen}}{C_8H_8, HJ} + 8\,HO + 6\,J$$

Ganz analog dem Mannit endlich liefert der Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Verbindungen; mit Salpetersäure liefert er Nitroerythrit und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure.

Nach seinen chemischen Verhältnissen muss der Erythrit als ein vieratomiger Alkohol betrachtet werden, und erhält dann die typische Formel

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8}H_6\\ H_4\end{matrix}\right\}O_8$$

Der Nitroerythrit ist dann der Salpeteräther dieses Alkohols und erhält die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{IV}{C_8}H_6)\\ (N\,O_4)_4\end{matrix}\right\}O_8, \text{ die Erythritschwefelsäure: } \left.\begin{matrix}H_5\\ (\overset{IV}{C_8}H_6)_2\\ (S_2O_4)_3\\ H_8\end{matrix}\right\}O_{22}$$

Eine dem Erythrit zugehörige Säure könnte die Weinsäure sein:

$$\underset{\text{Erythrit}}{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8}H_6\\ H_4\end{matrix}\right\}O_8} \qquad \underset{\text{Weinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_8\overset{IV}{H_2}O_4\\ H_4\end{matrix}\right\}O_8}$$

Vorkommen.

Der Erythrit kömmt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten vor, namentlich der *Roccella Montagnei*, und bildet sich beim Erhitzen der Erythrinsäure (s. unten) oder des Pikroerythrins mit Alkalien. Auch in einer Alge: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit bezeichnet.

Quercit,

$C_{12}H_{12}O_{10}$.

Quercit.

ist ein aus den Eicheln dargestellter, süss schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übri-

gen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan, und die unten folgende Verbindung durch — 2 HO in der Zusammensetzung unterscheidet.

Pinit.

$C_{12}H_{12}O_{10}$

Pinit.

Wird aus einer in Californien vorkommenden Pinusart, *Pinus Lambertiana*, gewonnen. Er krystallisirt in harten warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süss wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol, und seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht, und ist nicht gährungsfähig.

Dritte Gruppe.

Glucoside.

Glucoside. Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reductionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente krystallisirte oder harzartige Stoffe.

Die Glucoside sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist, um sie ins System einreihen zu können; rationelle Formeln fehlen daher durchaus. Einige davon sind jedenfalls zusammengesetzte Aetherarten unbekannter mehratomiger Alkohole, und analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Mannit, Erythrit und gewissen Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat. Von den eigentlichen in der Natur vorkommenden Glucosiden ist aber bisher noch kein einziges künstlich dargestellt.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

Salicin.

$C_{26}H_{18}O_{14}$

Salicin.

Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blüthenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker,

Unter der Einwirkung des in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet sich das Salicin in Saligenin und in Traubenzucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker,

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}} = \underset{\text{Saliretin}}{C_{14}H_6O_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

und giebt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotinsäure: $C_{14}H_5NO_{10}$, und endlich Trinitrophenylsäure.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenylalkohol und salicylige Säure; chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergiebt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den Salicyl- und Phenylverbindungen.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässerige Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebervertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

S a l i g e n i n: $C_{14}H_8O_4$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässerige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel, und lässt bei 20 bis 30° C. diese Fermente 10 bis 12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsäure und Platinmohr geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenylsäure übergeführt.

Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen z w e i a t o m i g e n A l k o h o l betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin, dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, und dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:

$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_{14}H_6}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\overset{''}{C_{14}H_6}\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_{14}H_4O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_{14}H_4O_2}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Saligenin	Saliretin	Salicylige Säure	Salicylsäure
(Alkohol)	(Aether)	(Halbaldehyd)	(eigenthümliche Säure)

Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, namentlich auch, dass es durch Oxydationsmittel in salicylige Säure und Salicylsäure übergeht, während die Salicylsäure in salicylige Säure und diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Behandlung mit Natriumamalgam) in Saligenin zurückverwandelt werden kann, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe $\overset{''}{C_{14}H_6}$, mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin.

S a l i r e t i n: $C_{14}H_6O_2$. Dieser durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe, harzartige, leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenylsäure, bei der trocknen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenylalkohol.

Helicin.

H e l i c i n: $C_{26}H_{16}O_{14}$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei 175° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid,

Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker:

es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

$$\underset{\text{Helicin}}{C_{26}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin

Helicoïdin: $C_{52}H_{34}O_{28} + 3$ aq. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten:

ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

$$\underset{\text{Helicoïdin}}{C_{52}H_{34}O_{28}} = \underset{\text{Helicin}}{C_{26}H_{16}O_{14}} + \underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}}$$

Substitutionsderivate des Salicins.

Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure.

Populin.

Syn. Benzosalicin.

$C_{40}H_{22}O_{16} + 4$ aq.

Populin

Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern der Espe, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge, und lässt sich daraus durch kohlensaures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich ist, und aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100°C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180°C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 2 Aeq. HO.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{40}H_{22}O_{16}} + 2\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Salicin}}{C_{26}H_{18}O_{14}}$$

kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin u. Zucker angesehen werden.

Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:

$$
\begin{array}{ll}
C_{40}H_{26}O_{20} & = \text{krystallisirtes Populin} \\
C_{12}H_{12}O_{12} & = \text{Traubenzucker} \\
C_{14}H_{8}\ O_{4} & = \text{Saligenin} \\
C_{14}H_{6}\ O_{4} & = \text{Benzoësäure} \\
\hline
C_{40}H_{26}O_{20} &
\end{array}
$$

Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in eine dem Helicin analoge Verbindung, das **Benzohelicin**: $C_{40}H_{20}O_{16}$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

Benzohelicin

So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in **Benzoësäure**, **salicylige Säure** und **Zucker**:

spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

$$
\underset{\text{Benzohelicin}}{C_{40}H_{20}O_{16}} + 4\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_{14}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}
$$

Durch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoësäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenylsäure und Oxalsäure.

Arbutin.

$$C_{24}H_{16}O_{14} + aq.$$

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten, und wird aus ersteren durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

Arbutin

Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Sie enthalten 1 oder 4 Aeq. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100°C. verlieren. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in **Hydrochinon** (s. dieses S. 539) und **Zucker**:

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

$$
\underset{\text{Arbutin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_{12}H_{6}O_{4}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}
$$

Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alkohol erhält man **Dinitroarbutin**: $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14}$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in **Dinitrohydrochinon**: $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4$, und Zucker sich spaltet.

Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:

Arbutin	$C_{24}H_{16}O_{14}$	Hydrochinon	$C_{12}H_{6}O_{4}$
Salicin	$C_{26}H_{18}O_{14}$	Saligenin	$C_{14}H_{8}O_{4}$

Phloridzin.

$C_{42}H_{24}O_{20} + 4$ aq.

Phloridzin

Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser und Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen.

Das Phloridzin stellt weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren hinterher süsslichen Geschmack besitzen. Das Phloridzin ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

zerfällt mit Säuren in Phloretin u. Zucker,

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{42}H_{24}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Phloretin}}{C_{30}H_{14}O_{10}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über.

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurrothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das Phloridzeïn: $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird, und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{42}H_{24}O_{20}} + 2\,NH_3 + 6\,O = \underset{\text{Phloridzeïn}}{C_{42}H_{30}N_2O_{26}}$$

Phloretin spaltet sich durch starke Alkalien unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin.

Phloretin: $C_{30}H_{14}O_{10}$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind.

Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{30}H_{14}O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_{18}H_{10}O_6} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6}$$

Brom giebt damit gebromte Substitutionsderivate: Tri- und Tetrabromphloretin.

Phloroglucin.

Phloroglucin: $C_{12}H_6O_6 + 4$ aq. Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen von stark süssem Geschmack. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Im Phloroglucin lässt sich ein Theil des Wasserstoffs leicht durch Brom und organische Säureradicale: durch Acetyl und Benzoyl

ersetzen. Behandelt man es mit Ammoniak, so erhält man Phloramin: $C_{12}H_7NO_4$, in zarten, glimmerartig glänzenden, farblosen Krystallblättchen, die sich an der Luft und durch Alkalien dunkel färben. Das Phloramin ist ein Amid und liefert mit Säuren krystallisirte Verbindungen. Es ist in seinem sonstigen Verhalten dem Orcin (s. unten) sehr ähnlich. Es entsteht auch aus Quercetin durch Behandlung mit Kalihydrat.

Phloramin.

Cyclamin.

$C_{40}H_{34}O_{20}$

Dieses Glucosid ist in den Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* enthalten und wird daraus durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Cyclamin

Das Cyclamin stellt ein weisses, amorphes, kratzend bitter schmeckendes Pulver dar, welches bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser löslich ist. In Alkohol löst es sich in reichlicher Menge, in Aether dagegen ist es unlöslich. Die wässerige Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz. Wird die wässerige Lösung bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie wie Albuminlösung, das ausgeschiedene Coagulum löst sich aber nach einiger Zeit wieder in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön violetter Farbe löslich. In das Blut von Thieren gebracht, wirkt es rasch und energisch giftig.

ist ein heftiges Gift,

Durch verdünnte Säuren spaltet sich das Cyclamin in Cyclamiretin und Zucker:

spaltet sich durch verdünnte Säuren in Cyclamiretin und Zucker.

$$\underset{\text{Cyclamin}}{C_{40}H_{34}O_{20}} + 2\,HO = \underset{\text{Cyclamiretin}}{C_{28}H_{24}O_{10}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Das Cyclamiretin ist ein in Alkohol löslicher, in Wasser und Aether unlöslicher, indifferenter, harzartiger Körper. Der Zucker scheint mit dem Traubenzucker nicht identisch zu sein. Er ist unkrystallisirbar.

Quercitrin.

Syn. Rutinsäure.

$C_{38}H_{20}O_{22} + 3\,aq.$

Ein aus Quercitron (der Rinde von *Quercus tinctoria*), einem aus Nordamerika eingeführten gelben Färbestoff, dargestelltes Glucosid.

Quercitrin

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Quercetin und Zucker:

spaltet sich mit Säuren in Quercetin und Zucker.

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{38}H_{20}O_{22}} + 2\,HO = \underset{\text{Quercetin}}{C_{26}H_{10}O_{12}} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

Quercetin.

Das Quercetin: $C_{26}H_{10}O_{12}$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Behandelt man es mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, oder in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so erhält man Phloroglucin und Quercetinsäure, oder einen anderen noch nicht näher studirten Körper, aus welchem die Quercetinsäure erst durch eine secundäre Zersetzung zu entstehen scheint. Bei der Behandlung mit Kalihydrat entsteht wahrscheinlich auch Protocatechusäure (s. unten).

Quercetinsäure.

Die Quercetinsäure scheint dem Quercetin isomer zu sein. Sie ist krystallisirbar, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, und färbt Eisenoxydsalze blauschwarz. Alkalische Lösungen derselben nehmen an der Luft eine prächtig carminrothe Färbung an.

Der bei der Spaltung des Quercitrins gebildete Zucker ist von Traubenzucker verschieden. Er reducirt weniger Kupferoxyd und ist optisch unwirksam. Seine Formel soll im krystallisirten Zustande $C_{12}H_{15}O_{15}$ sein (?).

Es muss aber hervorgehoben werden, dass man unter Umständen aus Quercitrin durch Spaltung gar keinen wahren Zucker, sondern den Isodulcit (vgl. S. 621) erhält, sowie, dass über die Formeln des Quercitrins und Quercetins noch einige Unsicherheit herrscht.

Dem Quercitrin jedenfalls sehr nahe verwandte Glucoside sind:

Rutin.

Rutin (Rutinsäure): $C_{50}H_{28}O_{30} + 4$ aq., erhalten aus der Gartenraute (*Ruta graveolens*) und den Kappern (Blüthenknospen von *Capparis spinosa*).

Melin.

Melin: $C_{38}H_{24}O_{26}$, dargestellt aus den chinesischen Gelbbeeren (Blüthenknospen von *Sophora japonica)*, und endlich

Robinin.

Robinin: $C_{50}H_{30}O_{32}$, aus den Blüthen der Akazien *(Robinia pseudo-acacia)*.

Diese drei Glucoside liefern bei der Spaltung durch verdünnte Säuren Quercetin und verschiedene Zuckerarten, die unter sich nicht identisch sind, auch unterscheiden sich diese Glucoside vom Quercitrin durch die verschiedenen Mengen von Zucker, welche sie liefern, und durch die verschiedenen Mengen von Wasser, welche sie dabei aufnehmen.

Aesculin.

$C_{42}H_{24}O_{26}$

Aesculin.

Das Aesculin findet sich in der Rinde der Rosskastanie: *Aesculus Hippocastanum*.

Die wässerige Lösung fluorescirt stark.

Es bildet farblose Nadeln, die in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Das Aesculin schmilzt bei 160° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Fermente

(Emulsin) und durch verdünnte Säuren wird es in Aesculetin und Zucker zerlegt:

spaltet sich in Aesculetin und Zucker.

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{42}H_{24}O_{26}} + 6\,HO = \underset{\text{Aesculetin}}{C_{18}H_6O_8} + \underset{\text{Zucker}}{2\,(C_{12}H_{12}O_{12})}$$

Das Aesculetin: $C_{18}H_6O_8$, stellt farblose, in kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Krystallblättchen dar. Es reducirt Kupferoxydsalze und seine Lösungen fluoresciren.

Phillyrin.

$$C_{54}H_{34}O_{22} + 3\ aq.$$

Dieses Glucosid ist in der Rinde von *Phillyraca latifolia* enthalten, und wird daraus durch Kochen mit Wasser ausgezogen.

Phillyrin

In heissem Wasser und in Alkohol lösliche, geschmacklose Krystalle, welche ihr Krystallwasser bei 100°C. verlieren. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet sich das Phillyrin in Phillygenin und Zucker:

spaltet sich in Phillygenin und Zucker.

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C_{54}H_{34}O_{22}} + 2\,HO = \underset{\text{Phillygenin}}{C_{42}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Das Phillygenin: $C_{42}H_{24}O_{12}$, stellt weisse perlglänzende Krystalle dar, die in Alkohol und Aether löslich sind.

Chlor und Brom wandeln Phillyrin und Phillygenin zu chlor- und bromhaltigen Substitutionsderivaten um, welche leicht krystallisiren.

Convolvulin,

Syn. Rhodeoretin,

$$C_{62}H_{50}O_{32}$$

ist ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) als wirksamer Bestandtheil derselben enthaltenes Glucosid, welches man daraus durch Extraction mit Weingeist darstellen kann.

Convolvulin

Das Convolvulin ist ein gelbliches, wie Gummi aussehendes Harz, welches bei 150°C. schmilzt, und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzt. Es ist geruch- und geschmacklos, von schwach saurer Reaction, in Wasser nur wenig löslich, nicht in Aether, leicht dagegen in Alkohol.

Durch Fermente und durch verdünnte Säuren wird das Convolvulin in Convolulinol und Zucker übergeführt:

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Convolvulinol und Zucker.

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{62}H_{50}O_{32}} + 10\,HO = \underset{\text{Convolvulinol}}{C_{26}H_{24}O_6} + \underset{\text{Zucker}}{3\,(C_{12}H_{12}O_{12})}$$

Das Convolvulinol: $C_{26}H_{24}O_6$, HO, geht mit Alkalien behandelt in die einbasische krystallisirbare Convolvulinolsäure über, die mit Salpetersäure behandelt, ebenso wie das Convolvulin selbst, die mit der Sebacylsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure giebt. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Convolvulin in Convol-

vulinsäure (Rhodeoretinsäure): $C_{62}H_{50}O_{32}, 3HO$, verwandelt, eine stark saure, gummiartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist, und, wie es scheint, nur zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aeq. Metall bildet.

Jalappin.

$C_{68}H_{56}O_{32}$

Jalappin

Das Jalappin ist dem Convolvulin homolog, und in dem Rhizom von *Convulvulus Orizabensis*, einer Jalappenart, enthalten, und wird auch wie Ersteres dargestellt.

spaltet sich in Jalappinsäure und Zucker.

Es stellt ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz dar, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Jalappinol und Zucker spaltet. Das Jalappinol aber wird durch starke Basen in Jalappinsäure übergeführt, wobei einfach Wasseraufnahme stattfindet. Die Formel der Jalappinsäure ist nämlich: $C_{68}H_{56}O_{32}, 3HO$.

Das Jalappinol: $C_{32}H_{30}O_6, HO$, geht bei der Behandlung mit Alkalien in Jalappinolsäure: $C_{32}H_{30}O_6$, über.

Solanin.

$C_{86}H_{71}NO_{32}$

Solanin.

Ist ein in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthaltenes, wie obige Formel lehrt, stickstoffhaltiges Glucosid. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei 235° C. erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, und ist giftig.

Das Solanin zerlegt sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{86}H_{71}NO_{32}} + 6HO = \underset{\text{Solanidin}}{C_{50}H_{41}NO_2} + 3(C_{12}H_{12}O_{12})$$

Solanidin.

Das Solanidin stellt in heissem Alkohol lösliche, farblose Krystalle dar, die sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Es reagirt stark alkalisch und verhält sich in der That wie eine organische Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen und die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz: $C_{50}H_{41}NO_2 . HCl, PtCl_2$.

Solanicin.

Concentrirte Salzsäure verwandelt das Solanidin in eine weitere, nicht genau studirte starke Base: das Solanicin.

Auch das Solanin selbst hat basische Eigenschaften und giebt mit 1 Aeq. Säure leicht lösliche Salze.

Amygdalin.

$C_{40}H_{27}NO_{22} + 6$ aq.

Amygdalin

Dieses sehr interessante stickstoffhaltige Glucosid ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt, doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Lauro-cerasus*, in den Blüthen, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus Aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsiche und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol gewonnen, stellt das Amygdalin kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind, und schwach bitter schmecken. Das Amygdalin löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether auf, beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, und zersetzt sich dann.

Bittermandelölgährung.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süssen, enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesem, und bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährungsvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 320), Blausäure und Zucker:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{40}H_{27}NO_{22}} + 4HO = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + \underset{\text{Zucker}}{2(C_{12}H_{12}O_{12})}$$

Es ist übrigens nicht gewiss, ob diese Spaltung der obenstehenden Formelgleichung genau entsprechend vor sich geht, da nach Einigen bei dieser Zersetzung auch Ameisensäure auftreten soll.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstossenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destilliren.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

Die Amygdalinsäure: $C_{40}H_{26}O_{24}$, ist eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nicht krystallisirbare Salze bildet.

Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger

durch Salzsäure in Mandelsäure,

Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbare

Mandelsäure: $C_{16}H_8O_6$. Diese Säure bildet farblose Krystalle, ist sehr leicht löslich und stark sauer. Die Mandelsäure kann als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden:

die als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden kann.

$$C_{14}H_6O_2 + C_2H_2O_4 = C_{16}H_8O_6$$

Dass diese Ansicht ihre Berechtigung hat, ergiebt sich daraus, dass man sie auch aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure gewinnen kann, wobei die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche Erstere mit dem Bittermandelöl sich zu Mandelsäure vereinigt, die ihrerseits an das Ammoniak tritt:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_{14}H_6O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{C_2NH} + 4\,HO = \underset{\text{Mandelsäure}}{C_{16}H_8O_6} + NH_3$$

ferner auch aus der Thatsache, dass die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt, dieselben Producte liefert, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben.

Myronsäure.

$$C_{20}H_{19}NS_4O_{20}$$

Myronsäure.

Dieses merkwürdige Glucosid ist in den schwarzen Senfsamen enthalten und zwar an Kali gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlensaurem Baryt eindampft, und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert das myronsaure Kali: $C_{20}H_{18}KNS_4O_{20}$, in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind.

Aus dem Kalisalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht, und ist im freien Zustande wenig gekannt.

Die wässerige Lösung des myronsauren Kalis mit Myrosin oder einem wässerigen Auszug der weissen Senfsamen zusammengebracht, entwickelt sofort ätherisches Senföl. Das myronsaure Kali spaltet sich daher in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kali:

$$\underset{\text{Myronsaures Kali}}{C_{20}H_{18}KNS_4O_{20}} = \underset{\text{Senföl}}{C_8H_5NS_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Saures schwefels. Kali}}{KO, HO, S_2O_6}$$

Es sind demnach in dem myronsauren Kali diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten, und in der That lassen sie sich entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kali einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht; dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag: $C_8H_5NAg_2S_4O_8 = C_8H_5NS_2 + 2(AgO, SO_3)$, welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl.

Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanür, Schwefelsilber, Schwefel und freie Schwefelsäure:

$$\underset{}{C_8H_5NAg_2S_4O_8} + 2\,HS = \underset{\text{Cyanallyl}}{C_8H_5N} + 2\,(AgS) + 2\,S + 2\,(SO_3, HO)$$

Weitere Glucoside sind nachstehende, die aber theilweise nur sehr unvollkommen studirt sind, weshalb wir sie nur kurz mit ihren Haupteigenschaften anführen:

Weitere Glucoside.

Daphnin: $C_{62}H_{34}O_{38}$. Ein in der Rinde von *Daphne alpina* und *D. Mezerëum* enthaltenes Glucosid, wohlausgebildete rectanguläre Prismen, oder feine seidenglänzende Nadeln darstellend; leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Daphnetin und Zucker, nach der Gleichung:

Daphnin.

$$\underset{\text{Daphnin}}{C_{62}H_{34}O_{38}} + 4\,HO = \underset{\text{Daphnetin}}{C_{38}H_{14}O_{18}} + \underset{\text{Zucker}}{2\,(C_{12}H_{12}O_{12})}$$

Ononin: $C_{60}H_{34}O_{26}$? Ein in der Wurzel von *Ononis spinosa* enthaltenes Glucosid, welches beim Kochen mit Säuren sich in einen Formononetin genannten Körper und Zucker spaltet. Durch Alkalien entsteht aus dem Ononin das Onospin: $C_{60}H_{34}O_{25}$?, welches ebenfalls ein Glucosid ist, und sich durch verdünnte Säuren in Ononetin und Zucker spaltet.

Ononin.

Saponin. Senegin. Formel noch nicht festgestellt. Das Saponin ist eine weisse, geruchlose, amorphe Masse von süsslich kratzendem Geschmack, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Chinovasäure und Zucker.

Saponin.

Das Saponin ist in der Seifenwurzel, *Saponaria officinalis*, in der Wurzel von *Gypsophylla Struthium* und *Polygala Senega* und mehreren anderen Pflanzen enthalten.

Datiscin: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Ein in der Wurzel von *Datisca cannabina*, einer in Ostindien zum Gelbfärben der Seide benutzten Drogue, enthaltenes Glucosid. Es krystallisirt in Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmeckt bitter und löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch verdünnte Säuren zerfällt es in Datiscetin und Zucker:

Datiscin.

$$\underset{\text{Datiscin}}{C_{42}H_{22}O_{24}} = \underset{\text{Datiscetin}}{C_{30}H_{10}O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Glycyrrhizin: $C_{48}H_{36}O_{18}$? Dieses Glucosid ist in der Süssholzwurzel: *Glycyrrhiza glabra*, namentlich aber in dem russischen Süssholz: *Glycyrrhiza glandulifera* enthalten, und wird daraus durch Fällen des wässerigen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Bleiessig und Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen.

Glycyrrhizin.

Das Glycyrrhizin ist eine amorphe, gelbe, gummiähnliche Masse, die sich zu einem blassgelben, feinen Pulver zerreiben lässt. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Glycyrrhizin schmeckt süss und hintennach kratzend. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt. Es verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösungen reagiren sauer und mit Basen geht es wenig beständige Verbindungen ein. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig, und seine Lösung ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Wird es aber mit verdünnten Säuren gekocht, so spaltet es sich in einen in Wasser unlöslichen harzartigen Körper: Glycyrretin, und in Zucker, der in Lösung bleibt. Der Zucker ist unkrystallisirbar.

spaltet sich durch verdünnte Säuren in Glycyrretin und Zucker.

Panaquilon.

Ein dem Glycyrrhizin sehr ähnlicher Körper ist das Panaquilon aus der amerikanischen Ginsengwurzel.

Apiin.

Apiin: $C_{48}H_{28}O_{26}$. Findet sich in der Petersilie (*Apium Petroselinum*) und wird daraus durch Extraction mit kochendem Wasser, Kochen der beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden grünen Gallerte mit Weingeist und Reinigung des so gewonnenen Apiins mit Aether dargestellt. Weisses, in kochendem Wasser lösliches Pulver, welches sich beim Erkalten seiner Lösungen als Gallerte abscheidet. Eisenvitriol erzeugt in seinen Lösungen eine blutrothe Färbung. Beim längeren Kochen mit Wasser verliert das Apiin die Fähigkeit zu gelatiniren. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in einen harzartigen Körper und Zucker. Beide Spaltungsproducte sind aber noch nicht näher studirt.

Caincasäure.

Caincasäure: $C_{32}H_{26}O_{14}$, ein in der Caincawurzel (*Chiococca anguifuga*) und *Chiococca racemosa* vorkommendes Glucosid von dem Charakter einer schwachen Säure, welches von verdünnten Säuren wahrscheinlich in Chinovasäure und Zucker zerlegt wird. Ist dem wirklich so, so enthalten Caincasäure und Saponin (s. d.) dieselben näheren Bestandtheile, aber wahrscheinlich in anderen Verhältnissen. Die Chinovasäure: $C_{38}H_{30}O_{10}$, findet sich in mehreren Chinarinden, namentlich auch in China nova, und ist wahrscheinlich ein Spaltungsproduct des Saponins und der Caincasäure. Sie stellt eine amorphe in Alkohol und Aether lösliche Masse dar, die sich mit Basen zu noch wenig studirten amorphen Salzen verbindet.

Chinovasäure.

Rubierythrinsäure

Rubierythrinsäure: $C_{32}H_{18}O_{13}$. Dieses saure Glucosid ist in der Krappwurzel enthalten. Man stellt sie daraus dar, indem man den wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, und das dadurch gefällte rubierythrinsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Rubierythrinsäure stellt gelbe seideglänzende Prismen dar, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, und diese Lösung giebt mit verschiedenen Metalloxyden schön roth gefärbte Niederschläge.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie sich in **Alizarin** und **Zucker**

spaltet sich durch Säuren, Alkalien und Fermente in Alizarin und Zucker.

$$\underset{\text{Rubierythrinsäure}}{C_{32}H_{18}O_{18}} = \underset{\text{Alizarin}}{C_{20}H_6O_6} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Rubierythrinsäure auch beim Kochen mit Alkalien, und bei der Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments. Wir werden das Alizarin weiter unten näher besprechen.

Chitin.

Chitin: $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (*Articulaten*). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmcanal, und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser, amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Zu den Glucosiden zählen wir ausserdem die **Gerbstoffe**. Obgleich nur einige derselben als wirkliche Glucoside nachgewiesen sind, so lässt der übereinstimmende chemische Charakter aller hierher gehörigen Stoffe kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen eine analoge Constitution besitzen.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest, und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, und keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether, ihre Lösungen reagiren sauer, und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwacher Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, und mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Ver-

bindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig, und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trocknen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden, und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigeren Gerbsäuren sind folgende:

Galläpfelgerbsäure,
Moringerbsäure,
Chinagerbsäure,
Kaffeegerbsäure,
Catechugerbsäure,
Kinogerbsäure.

Nur die beiden Ersten sind genauer gekannt.

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.

$C_{54}H_{22}O_{34}$

[...]en-
[...]aften.

Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welcher wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, und die untere eine syrupdicke wässerige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, und auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte und andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloïde, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsaures Kali und andere Alkalisalze, sowie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten

wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Giebt bei de trocknen Destillation Pyrogallussäure,

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210° bis 215°C. in **Pyrogallussäure**, Kohlensäure und **Melangallussäure**, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässerige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, giebt Kohlensäure ab, und zerfällt in **Gallussäure** und **Zucker**. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments, und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in **Gallussäure** und **Zucker** zerlegt:

$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{54}H_{22}O_{34}} + 8\,HO = \underset{\text{Gallussäure}}{3\,(C_{14}H_6O_{10})} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

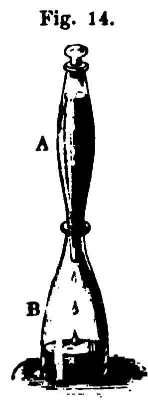
Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure ist **dreibasisch**. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph, und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die **asiatischen**, entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt, und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln und zum Wurme ausgebildet daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Fig. 14.



Darstellung

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschliessbares Gefäss, Fig. 14, bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fliesst eine dickliche gelbe Flüssig-

keit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Zersetzungsproducte der Galläpfelgerbsäure.

Gallussäure: $C_{14}H_6O_{10}, 2HO$.

Gallussäure

Die Gallussäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 100°C. ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer, haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure **nicht**, sie giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief-blaue Färbung. Bis auf 210° bis 215°C. erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und **Pyrogallussäure**, welche letztere sublimirt:

zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_{14}H_6O_{10}} = \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2O_4} + \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C_{12}H_6O_6}$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, **Rothgallussäure**: $C_{14}H_4O_8$.

Behandelt man Gallussäure mit Acetylchlorid, so tritt Salzsäure aus, und es werden je nach den Modalitäten der Einwirkung 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt.

Eine derartige Verbindung $C_{14}H_3(C_4H_3O_2)_3O_{10}$ ist krystallisirbar.

Mit 1, 2, 3 und auch mit 4 Aeq. Metall bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an, und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von Huminsäuren. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hierauf beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem **Divi-Divi** genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gallussäure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit kaustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments. Wahrscheinlich ist es endlich, dass sie auch bei der Behandlung von **Dijodsalicylsäure** mit kohlensaurem Kali neben anderen Producten in geringer Menge entsteht.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20⁰ bis 30⁰ C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussäure über. Aus dem nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande erhält man die Gallussäure durch Auskochen mit Wasser.

Pyrogallussäure: $C_{12}H_6O_6$.

Pyrogallussäure.

Diese Säure entsteht, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, beim Erhitzen der Gallussäure, aber auch neben anderen Producten bei der trocknen Destillation der Gerbsäure selbst.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115⁰ C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210⁰ C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze, und findet daher in der Photographie Anwendung.

Anwendung derselben in der Eudiometrie und Photographie.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

Mit Antimonoxyd eine krystallisirbare Verbindung von der Formel $C_{12}H_5(SbO_2)O_6$.

Mit Brom ein in grossen Krystallen darstellbares Substitutionsproduct, die Tribrompyrogallussäure: $C_{12}H_3Br_3O_6$.

Ellagsäure: $C_{14}H_3O_8$.

Ellagsäure.

Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug als gelbes Pulver ab, und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemengt. Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist die Ellagsäure ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100⁰ C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt die Ellagsäure dunkelblau.

Moringerbsäure.

Syn. Maclurin.

$C_{26}H_{10}O_{12}$

Eigenschaften.

Die Moringerbsäure führt ihren Namen nicht mit Recht, denn sie ist keine Gerbsäure und überhaupt keine Säure, und es erscheint daher der Name Maclurin (von *Maclura tinctoria*, der Stammpflanze des Gelbholzes) passender. Das Maclurin ist ein schwach gelbliches krystallinisches Pulver von süsslich adstringirendem Geschmack, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es und giebt eine sublimirbare Säure (Brenzcatechin). Eisenoxydulsalze fällt es schwarzblau. Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien spaltet sich das Maclurin oder die Moringerbsäure in Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$\underset{\text{Maclurin}}{C_{26}H_{10}O_{12}} + 2HO = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_{14}H_6O_8}$$

Die Moringerbsäure ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser dargestellt.

Neben der Moringerbsäure aber ist im Gelbholz noch eine andere, mit den Gerbstoffen in einer gewissen Beziehung stehende Säure enthalten: die Morinsäure oder das Morin.

Morinsäure.

Die Morinsäure, Morin, ist ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in glänzenden langen Nadeln. Die Auflösung dieser Säure fällt Eisenoxydulsalze olivengrün, reducirt die edlen Metalle aus ihren Salzen, und liefert bei der trocknen Destillation Brenzcatechin. Die Morinsäure ist im Gelbholz als Kalksalz enthalten. Ihre Formel ist noch nicht festgestellt.

Brenzmorinsäure.

Pyromorinsäure, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure, Brenzcatechin: $C_{12}H_6O_4$, bildet sich neben Phenylalkohol bei der trocknen Destillation der Moringerbsäure, der Morinsäure, aber auch anderer Gerbsäuren, der Catechusäuren und des Peucedanins. Von ihrer Bildung aus der Catechugerbsäure erhielt sie den Namen Brenzcatechin. Sie ist in geringer Menge auch im rohen Holzessig enthalten. Das Brenzcatechin bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, seine Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze, und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul aus. Alkalische Lösungen desselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt es olivengrün. Seine Nitroverbindung ist die aus verschiedenen Harzen und dem Gelbholzextract durch Salpetersäure er-

zeugte Styphninsäure: $C_6H_3(NO_4)_3O_4$, die in ihren Eigenschaften sich der Trinitrophenylsäure ähnlich verhält.

Styphninsäure.

Das Brenzcatechin ist dem Hydrochinon isomer und steht zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung, wie die unten folgende Protocatechusäure zur Gallussäure. Pyrogallussäure und Gallussäure enthalten nämlich 2 Aeq. O mehr wie Brenzcatechin und Protocatechusäure.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:

Catechugerbsäure: $C_{54}H_{24}O_{24}$?

Catechugerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und giebt keine Gallussäure.

Catechusäuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure auch noch eine nicht zu den Gerbsäuren gehörige Säure, die

Catechusäure.

Catechusäure (Catechin): $C_{24}H_{12}O_{10}$? Kleine, seidenglänzende Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, bei 217° C. schmelzend und stärker erhitzt sich unter Bildung von Brenzcatechin und anderen Producten zersetzend. Die wässerigen Lösungen der Catechusäure nehmen beim Kochen Sauerstoff auf und färben sich braun. Auch ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft. Eisenchlorid färbt sie grün. Sie reducirt edle Metalle aus ihren Lösungen, und scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen Oxydul ab.

Man erhält diese Säure durch Auskochen des mit kaltem Wasser, welches die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften Catechus.

Sehr ähnlich dieser Säure sind Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure.

Protocatechusäure.

Protocatechusäure: $C_{14}H_6O_8$. Diese Säure entsteht beim Schmelzen von Piperinsäure (s. weiter unten) mit Kalihydrat neben anderen Producten, worunter Essigsäure und Oxalsäure, und krystallisirt aus ihren Lösungen mit 2 Aeq. Krystallwasser in farblosen Nadeln oder Blättchen, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen verliert sie ihr Krystallwasser, schmilzt und zerfällt in Brenzcatechin und Kohlensäure.

Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelgrün, Eisenoxyduloxydlösung violett.

Carbohydrochinonsäure.

Carbohydrochinonsäure. Diese der Protocatechusäure isomere und ihr jedenfalls höchst ähnliche Säure entsteht bei der Behandlung von Chinasäure mit Wasser und Brom. Sie unterscheidet sich von der Protocatechusäure namentlich darin, dass sie bei der trocknen Destillation ausser Brenzcatechin auch Hydrochinon liefert, und aus der Fehling'schen Flüssigkeit (weinsaurem Kupferoxyd-Kali) Kupferoxydul ausscheidet.

Dieselbe Säure erhält man wahrscheinlich auch bei der Behandlung von Monojodsalicylsäure mit Kali (Oxysalicylsäure) und beim Erwärmen von Hemipinsäure mit Jodwasserstoff.

Kinogerbsäure.

Kinogerbsäure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino, welches ein rothbraunes Extract darstellt und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Drepanocarpus Senegalensis* gewonnen wird.

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün, und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure.

Chinagerbsäure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün, und giebt keine Gallussäure. Ein Zer-

setzungsproduct derselben ist das Chinaroth, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann.

Kaffeegerbsäure:

ffee-
bsäure.

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällen der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure).

ıstige
nig ge-
ınte
rbsäuren.

Zu den Gerbstoffen gehören ausserdem:

Galitannsäure,	aus *Galium verum* und *aparine*.
Aspertannsäure,	aus *Asperula odorata*.
Callutannsäure,	aus *Calluna vulgaris*.
Rhodotannsäure,	aus *Rhododendron ferrugineum*.
Leditannsäure,	aus *Ledum palustre*.
Ipekakuanhasäure,	aus *Cephaëlis Ipecacuanha*.
Pinitannsäure Oxypinitannsäure Cortepinitannsäure	aus *Pinus sylvestris*.

ıktische
mer-
ngen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zwecke, den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist, zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Letzteren zur Fäulniss aufhebt, und sie ausserdem geschmeidig lässt und für Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

rberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei), oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibedinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd als schwarzblauen in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigoschwefelsäure versetzt ist.

inte.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Vierte Gruppe.

Krystallisirbare Bitterstoffe und ähnliche indifferente Verbindungen.

Ternär zusammengesetzte aus C, H und O bestehende krystallisirbare indifferente organische Verbindungen, theilweise von bitterem Geschmack und giftig. Ihre eigentliche Constitution ist unbekannt. Einige davon schliessen sich den sogenannten Flechtenstoffen, andere den Harzen an. Manche davon mögen vielleicht noch als Glucoside erkannt werden.

Aloïn.

$$C_{34}H_{18}O_{14} + aq.$$

Aloïn.

Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *A. Barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Sie kommt in röthlich-braunen glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloïn.

Das Aloïn bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süsslich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloïn unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{34}H_{15} . Br_{3}O_{14}$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht das Aloïn in

Chrysamminsäure.

Chrysamminsäure: $C_{14}\widehat{H_2(NO_4)_2}O_4$, über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlensaurem Kali erhält, wobei sich chrysamminsaures Kali abscheidet, welches in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt wird.

Die Chrysamminsäure, wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Nitrosäure, stellt ein grünlich gelbes, krystallinisches Pulver dar, welches an Wasser nur wenig abgiebt, sich aber dabei purpurroth färbt, und sich in Alkohol und Aether sowie in starken Säuren leicht löst. Die Chrysamminsäure schmeckt sehr bitter und verpufft beim Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und ausgezeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz.

Das chrysamminsaure Kali stellt goldgrüne Blättchen oder bei raschem Erkalten der Lösung abgeschieden, ein carminrothes krystallinisches Pulver dar; das Barytsalz ist zinnoberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die

chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behandlung mit kochendem Ammoniak geht die Chrysamminsäure in metallisch grün glänzende Nadeln von **Chrysamminamid** über, aus dessen Lösung durch Säuren die dunkelolivengrüne Krystalle bildende **Amidochrysamminsäure** gefällt wird. Durch Salpetersäure geht Letztere wieder in Chrysamminsäure über. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht festgestellt. Beim Kochen mit Schwefelkalium löst sich die Chrysamminsäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten **Hydrochrysamid**: $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Chrysamminamid. Amidochrysamminsäure und Hydrochrysamid.

Antiarin.

$C_{28}H_{20}O_{10}$

Antiarin.

Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Antiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergiften ihrer Pfeilspitzen dient. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgifte das Antiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Ist höchst giftig.

Athamanthin.

$C_{48}H_{30}O_{14}$

Athamanthin

Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamantha Oreoselinum* enthalten, und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselin und Valeriansäure über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in **Valeriansäure** und **Oroselin**:

$$\underset{\text{Athamanthin}}{C_{48}H_{30}O_{14}} = \underset{\text{Oroselin}}{C_{28}H_{10}O_6} + \underset{\text{Valeriansäure}}{2\,(C_{10}H_{10}O_4)}$$

Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Oroselin.

Das **Oroselin**: $C_{28}H_{10}O_6$, ist eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht-flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in **Oroselon**: $C_{28}H_{12}O_8$, einen leicht löslichen, krystallisirbaren Körper.

Mit Salpetersäure behandelt, giebt es eine Nitroverbindung: $C_{48}H_{27}(NO_4)_3O_{14}$

Columbin.

$C_{42}H_{22}O_{14}$

Columbin.

Neben Berberin und Columbosäure in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten, und daraus durch Extraction mit Weingeist, Aufnehmen des Rückstandes der weingeistigen Lösung in Wasser, und Schütteln mit Aether, welcher aus der wässerigen Lösung das Columbin aufnimmt, dargestellt. Das Columbin stellt farblose, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Anwendung der Columbowurzel als Arzneimittel ist nicht in den Eigenschaften des Columbins, welches ganz unwirksam zu sein scheint, begründet, sondern in jenen der übrigen Bestandtheile der Wurzel.

Olivil.

$C_{28}H_{18}O_{10}$

Olivil.

Das aus Olivenbäumen ausfliessende Gummi giebt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, der sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet. Man hat ihn Olivil genannt. Sein Charakter ist der der Bitterstoffe, d. h. er schmeckt bitter, ist indifferent, zersetzt sich in höherer Temperatur, ist in Wasser und Aether wenig löslich, leicht in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Olivil mit blutrother Farbe auf.

Peucedanin.

Syn. Imperatorin.

$C_{48}H_{24}O_{12}$

Peucedanin

Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria Ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselon.

Kleine, farblose, bei 75°C. schmelzbare Prismen. In Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselon:

$$\underset{\text{Peucedanin}}{C_{48}H_{24}O_{12}} + 4\,HO = \underset{\text{Angelicasäure}}{2\,(C_{10}H_8O_4)} + \underset{\text{Oroselon}}{C_{28}H_{12}O_8}$$

Pikrotoxin.

$C_{20}H_{12}O_8$

Pikrotoxin

Dieser in den sogenannten Kokkelskörnern: den Früchten von *Menispermum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff wird daraus durch kochenden Alkohol oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausge-

zogen. Es stellt das Pikrotoxin farblose, glänzende Blättchen dar, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dose Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner.

it sehr iftig.

Quassiin.

$C_{20} H_{12} O_6$

Quassiin

Wird der krystallisirbare Bitterstoff in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa* genannt. Farblose, bitter schmeckende Krystallblättchen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Santonin.

$C_{30} H_{18} O_6$

Santonin ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica* s. *Vahliana*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken, und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch, wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Santonin zeigt schwach saure Eigenschaften, und löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Cantharidin.

$C_{10} H_6 O_4$

Cantharidin

Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung Lytta, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatarius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt.

Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt das Cantharidin nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen, und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst sich das Cantharidin nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist das Cantharidin ohne Zersetzung löslich, und

wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung, und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtssystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum etc.* als *Vesicans*).

ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden.

Larixin.

Syn. Larixinsäure.

$C_{20}H_{10}O_{10}$

Larixin.

Ist in der Rinde des Lerchenbaumes (*Pinus Larix*) enthalten und wird daraus durch Destillation des wässerigen bis zur Syrupconcistenz verdunsteten Extracts gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Grosse farblose der Benzoësäure ähnliche Krystalle, schon bei 93° C. sublimirend und bei 153°C. schmelzend von schwach bitterem adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, schwieriger in Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung schön purpurroth. Bei der Oxydation des Larixins durch Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Umbelliferon.

$C_{12}H_4O_4$

Umbelliferon.

Entsteht bei der trocknen Destillation zahlreicher Harze aus der Familie der Umbelliferen, namentlich auch des Galbanums, und bei der trocknen Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde. Grosse, farblose, rhombische Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt ähnlich dem Aesculin in ausgezeichnetem Grade die Erscheinung der Fluorescenz. Das Umbelliferon ist geschmacklos, schmilzt erst bei 240°C., sublimirt aber schon vor dem Schmelzen. Es reducirt die Oxyde edler Metalle, nicht aber Kupferoxyd.

Hierher gehören noch:

Betulin: $C_{80}H_{66}O_6$?

Betulin.

Farblose bei 200° C. schmelzende Krystalle, in einem Luftstrom theilweise sublimirbar. Findet sich in der Birkenrinde, und erscheint darauf als eine wollige Vegetation, wenn sie allmählich erhitzt wird. Durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Eindampfen des wässerigen Auszugs, und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol, wobei es beim Erkalten desselben sich in Krystallwarzen ausscheidet, wird es rein erhalten.

Lactucon: $C_{80}H_{64}O_6$?

Lactucon.

Dem Betulin sehr ähnliche, feine farblose Prismen, geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Im Kohlensäurestrom theilweise sublimirbar, und bei 150° C. schmelzend.

Das Lactucon ist im *Lactucarium*, dem eingetrockneten und als Arzneimittel angewendeten Milchsafte von *Lactuca virosa* enthalten, und wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen.

Asclepion: $C_{40}H_{34}O_6$.

Asclepion.

Dem Lactucon sehr ähnliches, im Milchsafte von *Asclepias Syriaca* vorkommendes krystallisirbares Harz. Bei 104° C. schmelzend, leicht in Aether, aber nicht in Alkohol und Wasser löslich.

Elaterin.

Elaterin.

In dem auspepressten Safte von *Momordica Elaterium* enthalten. Farblose glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, bei 200° C. schmelzend und in höherer Temperatur sich zersetzend.

Fünfte Gruppe.

Chromogene und Farbstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe organischer Verbindungen ab, welche nur durch ein sehr äusserliches und loses Band zusammengehalten werden. Sie sind nämlich entweder durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet, die auch gewöhnlich ihren Verbindungen zukommt (Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die aber unter gewissen Einflüssen in gefärbte übergehen (Chromogene). In ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Uebereinstimmung. Einige sind ternär zusammengesetzt, und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, andere dagegen sind stickstoffhaltig. Einige sind indifferent, andere von basischer Natur (z. B. Berberin), im Allgemeinen aber zeigen die meisten den Charakter schwacher Säuren, und verbinden sich mit vielen Metalloxyden. Besonders gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Zinnoxyd und Thonerde, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, die von ausgezeichneter Farbe sind, und unter dem Namen Lacke oder Lackfarben in der Malerei angewendet werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Farbstoffe zur pflanzlichen und thierischen Faser, sie fixiren sich nämlich darauf, d. h. färben sie, direct und dauernd: substantive Farben, oder sie bedürfen, um sich darauf fixiren zu können, ein Bindemittel, welches selbst ebensowohl mit der Faser, wie mit dem Pigmente sich verbinden kann. Derartige Pigmente heissen adjective Farben, und die sie auf Geweben fixirenden Bindemittel Beizen oder Mordants. Die gewöhnlichsten Beizen sind Alaun, dem man Bleizucker oder Weinstein zusetzt, ausserdem essigsaure Thonerde, Zinnsalz, Eisensalze u. dgl. m.

Lackfarben. Substantive Farben. Adjective Farben.

Die Chromogene und Pigmente sind durch den Lebensprocess erzeugte Materien, und die Ursache der charakteristischen Färbung pflanzlicher und thierischer Organe und Gewebe. Dass in den meisten Fällen ihre Färbung von ihrer Zusammensetzung abhängig ist, ergiebt sich daraus, dass die geringste chemische Veränderung, die sie erleiden, auch ihre Farbe verändert, oder aufhebt, und dass umgekehrt die Chromogene in vielen Fällen nachweisbar durch chemische Vorgänge, durch Gährung, durch Sauerstoffaufnahme, durch Ammoniak, in Farbstoff, d. h. gefärbte Materien übergehen. Die meisten Pigmente und Chromogene sind pflanzlichen Ursprungs, verhältnissmässig wenige kommen im Thierkörper vor. Die charakteristischen Färbungen der Blumen, Blätter und anderer Pflanzenorgane rühren von ihnen her. Viele Pflanzen enthalten aber nur Chromogene, die erst künstlich in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die sich in bestimmten Phasen der Entwickelung der Pflanze in Pigmente verwandeln. Ob wirklich jedem Pigmente ein Chromogen entspricht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, aber gewiss ist es, dass gewisse Pigmente in ihre Chromogene zurückverwandelt werden können.

Obgleich einige Farbstoffe sehr eingehenden chemischen Untersuchungen unterworfen und daraus zahlreiche interessante chemische Verbindungen isolirt sind, so ist doch ihre chemische Constitution noch wenig aufgeklärt, und schon aus diesem Grunde erscheint es geboten, sie unter einem mehr praktischen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Ihre Bedeutung ist in der That eine vorwiegend technische und physiologische.

So wie die Farbstoffe, die technische Anwendung als Färbematerial finden, in den Handel kommen und angewendet werden, sind sie keine chemische Individuen, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen, die daraus isolirt werden können. Sie enthalten daher häufig verschiedene und nicht selten verschieden gefärbte Pigmente, und für ihre Färbung unwesentliche Stoffe. Meist sind sie fest, geruch- und geschmacklos, zum Theil sublimirbar, selten krystallisirt, viele lösen sich in Wasser, einige aber auch in Alkohol, in Aether und fetten oder ätherischen Oelen.

Die Farbstoffe werden gebleicht:

Veränderungen der Farbstoffe. Die Farbstoffe werden gebleicht, d. h. in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und dadurch zu farblosen Materien:

durch Licht, Wärme, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure.

a. Durch Licht, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Es beruht hierauf die Rasenbleiche, und das sogenannte Verschiessen der Farben.

b. Durch Wärme. Viele Farbstoffe erleiden, meist bei Gegenwart von Luft, durch eine geringe aber andauernde Erwärmung, namentlich wenn zugleich Feuchtigkeit vorhanden, Veränderungen in der Farbenstärke, bisweilen bis zur völligen Entfärbung sich steigernd.

c. Durch Sauerstoff. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs gehen viele Chromogene in Pigmente über, anderseits aber trägt der Sauerstoff am meisten zu ihrer Vernichtung bei. Namentlich durch Sauerstoff *in statu nascendi*, und durch activen Sauerstoff: Ozon, werden alle Pigmente sehr rasch zerstört, indem sich ungefärbte Oxydationsproducte bilden.

d. Dass freies Chlor auf gefärbte organische Materien bleichend wirkt, wurde bereits im I. Bande dieses Werkes erörtert. Die bleichende Wirkung des Chlors ist eine Folge seiner energischen Verwandtschaft zum Wasserstoff. Indem es den Farbstoffen Wasserstoff entzieht, bewirkt es eine chemische Veränderung derselben. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es aber zugleich oxydirend, und es scheinen bei der Chlorbleiche in der That beide Momente zur Wirkung zu concurriren. Durch Chlor gebleichte Farbstoffe können nicht mehr restituirt werden.

e. Auch schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe. In einigen Fällen scheint die bleichende Wirkung darauf zu beruhen, dass sich die schweflige Säure mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt. In diesen Verbindungen ist der Farbstoff noch unzerstört enthalten, denn behandelt man die so gebleichten Materien mit verdünnter Schwefelsäure, so kommt die Farbe wieder zum Vorschein. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumen. Andere Farbstoffe dagegen werden durch schweflige Säure in der Art gebleicht, dass die ursprüngliche Farbe nicht mehr restituirt werden kann. Die Wirkung der schwefligen Säure beruht in solchen Fällen darin, dass selbe dem Farbstoffe Sauerstoff entzieht, und sich in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Schüttelt man schweflige Säure mit Farbstoffen und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch der Farbstoff oxydirt. Zu derartigen Farbstoffen gehört unter anderen der Indigo.

Farbenveränderungen erleiden die Pigmente:

benver-erungen Farb-fe.

a. Durch Säuren. Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (z. B. Lackmus) roth, rothe gelb gefärbt. Ihre Wirkung im Allgemeinen hängt aber von ihrem Concentrationsgrade und anderen Verhältnissen ab.

b. Durch Alkalien. Die durch Säuren hervorgerufenen Veränderungen der Farbstoffe werden durch Alkalien wieder aufgehoben. So werden durch Säuren geröthete blaue Pigmente durch Alkalien wieder blau. Sie verwandeln ferner mehrere gelbe Farbstoffe in Braun oder Roth, einige blaue und rothe in Grün u. s. w.

c. Durch andere Metalloxyde. Die durch Metalloxyde in den Auflösungen der Pigmente erzeugten Niederschläge: die Lacke, zeigen häufig nicht die Farbe des ursprünglichen Pigments, sondern davon verschiedene. Die Färberei macht von dieser Thatsache vielfachen Gebrauch.

Noch muss endlich des Verhaltens der Farbstoffe gegen **thierische Kohle** Erwähnung geschehen. Wie bereits im I. Bande dieses Werkes, 2. Aufl. S. 303, erörtert wurde, besitzt die Thierkohle, d. h. die durch Verkohlen thierischer Substanzen erhaltene Kohle, ein eminentes Entfärbungsvermögen für organische Farbstoffe, wobei der Farbstoff in der Kohle unverändert fixirt bleibt, denn zieht man die Kohle mit Kalilauge aus, so löst diese den Farbstoff wieder auf. Von dem Entfärbungsvermögen der Thierkohle macht man vielfache technische Anwendungen. Auch im Kleinen wird die Thierkohle in den Laboratorien angewendet, wenn es sich darum handelt, gefärbte Lösungen zu entfärben, gefärbte Krystalle farblos zu erhalten u. s. w.

Verhalten der Farbstoffe gegen thierische Kohle.

Wir wollen nun die wichtigeren Farbstoffe, so wie sie praktische Anwendung finden, und ihre näheren wichtigeren Bestandtheile abhandeln.

a. Pflanzliche Farbstoffe.

Farbstoffe und Chromogene der Flechten.

In der Familie der Flechten (*Lichenes*) sind gewisse Verbindungen ziemlich allgemein verbreitet, die entweder Chromogene sind, oder durch verschiedene Einwirkungen sich in der Art spalten, dass eines der Spaltungsproducte ein Chromogen ist. Viele derartige Verbindungen können als gepaarte Verbindungen eines und desselben Chromogens mit verschiedenen anderen Materien (meist Säuren) angesehen werden. Häufig endlich ist das durch Spaltung entstandene Chromogen selbst wieder eine gepaarte spaltungsfähige Verbindung, die in ein einfacheres Chromogen und eine Säure gespalten werden kann.

Allgemeiner Charakter.

Die sogenannten Flechtensäuren sind solche gepaarte Chromogene; bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol oder Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenter Körper ist. Einer der gewöhnlichsten durch solche Spaltungen entstehenden Stoffe ist die unten zu erwähnende **Orsellinsäure**, die aber selbst wieder leicht in **Orcin** und Kohlensäure zerfällt. **Orcin aber ist ein Chromogen**, welches durch Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit in ein rothes Pigment übergeht, und wahrscheinlich in allen als Färbematerial dienenden Flechten in mehr oder weniger complicirter Paarung enthalten ist.

Die wichtigeren und allgemeiner verbreiteten dieser Flechtenstoffe sind folgende:

Erythrinsäure.

$C_{56}H_{30}O_{28}$

Diese Säure ist ein Bestandtheil einiger Varietäten der *Roccella tinctoria*. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, die in kochendem

Erythrinsäure

Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, und sich an ammoniakhaltiger feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk wird sie ebenfalls blutroth gefärbt. Sie ist eine nur schwache Säure.

spaltet sich in Orsellinsäure und Pikroerythrin.

Beim Kochen mit Alkohol, mit Wasser, aber schneller noch beim Kochen mit Barythydrat zerfällt die Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin:

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{C_{56}H_{30}O_{28}} + 2\,HO = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{2\,(C_{16}H_8O_8)}$$

Orsellinsäure (Lecanorsäure),

$$C_{16}H_8O_8$$

Orsellinsäure

eines der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich durch Chlorkalk vorübergehend violett färben. An ammoniakhaltiger feuchter Luft färbt sich die Orsellinsäure tief roth.

Die Orsellinsäure ist einbasisch, und bildet wohlcharakterisirte Salze. Auch der Aethyläther derselben ist dargestellt, dessen Zusammensetzung typisch $\left.\begin{matrix} C''_{16}H_7O_6 \\ C'_4O_5 \end{matrix}\right\} O_2$ geschrieben werden müsste.

Diese Verbindung wurde früher Lecanoräther genannt.

zerfällt in Orcin und Kohlensäure.

Der trocknen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, zerfällt die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{C_{16}H_8O_8} = \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + C_2O_4$$

Pikroerythrin

Das Pikroerythrin: $C_{24}H_{16}O_{14}$, stellt farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr bitter schmeckende Krystalle dar, die sich ebenso wie die Erythrinsäure an ammoniakhaltiger Luft roth färben und durch Chlorkalk blutroth gefärbt werden. Das Pikroerythrin ist indifferent.

zerfällt in Erythrit, Orcin und Kohlensäure.

Mit Wasser, oder schneller noch mit Aetzbaryt gekocht, zerfällt es in Erythrit, Orcin und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Erythrit}}{C_8H_{10}O_8} + \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + C_2O_4$$

Vergl. S. 621.

Orsellsäure.

$$C_{32}H_{14}O_{14}$$

Orsellsäure (Alphaorsellsäure)

Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen, der *Roccella tinctoria* sehr ähnlichen Flechte; sie bildet farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, färbt sich mit Chlorkalk tiefroth, aber nur vorübergehend, und wird an ammoniakhaltiger Luft prächtig roth. Mit Basen bildet sie wohlcharakterisirte Salze.

Kocht man die Salze der Orsellsäure längere Zeit mit Wasser, so geht sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Orsellinsäure über, die ihrerseits wieder in Orcin und Kohlensäure zerfällt:

geht in Orsellinsäure unter Wasseraufnahme über.

$$\underset{\text{Orsellsäure}}{C_{32}H_{14}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Orsellinsäure}}{2\,(C_{16}H_8O_8)}$$

Durch Kochen mit Alkohol geht die Orsellsäure in Orsellinsäure-Aethyläther über.

Aus einer am Cap wachsenden Varietät von *Roccella tinctoria* hat man eine in ihren Eigenschaften zwischen der Erythrin- und der Orsellsäure mitten inne stehende Säure isolirt, die Betaorsellsäure. Dieselbe zerfällt durch Kochen mit Baryt, Wasser oder Alkohol in Orsellinsäure und Roccellinin, einen krystallisirbaren indifferenten Stoff, der durch Chlorkalk hellgrün wird.

Betaorsellsäure.

Evernsäure.

$$C_{34}H_{16}O_{14}$$

Kommt in einer *Evernia Prunastri* genannten Flechte vor. Kleine gelbe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Evernsäure bildet wohlcharakterisirte Salze.

Evernsäure

Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich die Evernsäure in Orsellinsäure und eine neue Säure: Everninsäure, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden:

spaltet sich in Orsellinsäure und Everninsäure.

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{34}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_{16}H_8O_8} + \underset{\text{Everninsäure}}{C_{18}H_{10}O_8}$$

Die Everninsäure bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, die weder durch Chlorkalk, noch an ammoniakhaltiger Luft sich färben.

Everninsäure.

Durch längeres Kochen der Evernsäure mit Alkohol bildet sich Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-Aethyläther, der aber alsbald wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Orcin.

$$C_{14}H_8O_4 + 2\text{ aq.}$$

Das Orcin ist, wie aus dem über die obigen Flechtensäuren Mitgetheilten hervorgeht, ein sehr allgemeines Zersetzungsproduct derselben, und zwar das für die Anwendung der Flechten als Färbematerial wichtige Chromogen. Das Orcin krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen, schmeckt deutlich süss, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und sublimirbar. Durch Chlorkalk wird es roth gefärbt. Mit Ammoniak übergossen und längere Zeit der Luft dargeboten, verwandelt es sich in eine dunkelrothe Lösung von Orceïn-Ammoniak, aus welcher durch Essigsäure das Orceïn gefällt wird.

Orcin.

·eïn.

Orceïn: $C_{14}H_7NO_6$, stellt ein braunes Pulver dar, welches in Ammoniak und Alkalien mit violettrother Farbe löslich ist, und aus diesen Lösungen durch Blei- und Silbersalze gefällt wird. Schwefelwasserstoff entfärbt die Orceïnlösung, durch Säuren kommt aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein.

Der Uebergang des Orcins in Orceïn durch Ammoniak und Sauerstoff lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + NH_3 + 6O = \underset{\text{Orceïn}}{C_{14}H_7NO_6} + 4HO$$

Mit Brom gibt das Orceïn Substitutionsproducte.

Farbstoff der Orseille.

·bstoff Orseille.

Unter dem Namen Orseille, Archil, Cudbear, Persio kommen gewisse Färbematerialien in den Handel, die Kunstproducte aus verschiedenen Flechtenarten sind; namentlich dienen zu ihrer Bereitung: *Lichen Roccella*, *Lichen tartaricus*, *Variolaria dealbata* und *Gyrophora pustulata*. Die gepulverten Flechten werden mit Harn vermischt an einem warmen Orte bei Zutritt der Luft längere Zeit stehen gelassen, wobei eine Art Gährung eintritt und sich die ganze Flüssigkeit allmählich purpurn färbt. Der Farbstoff wird unter mancherlei Zusätzen unter der Form eines violetten oder rothen Teiges, auch wohl als Pulver in den Handel gebracht.

Die Orseille verdankt ihre Farbe jedenfalls dem aus den Flechtensäuren durch Ammoniak (aus dem Harn) und atmosphärische Luft sich bildenden Orceïn.

Usninsäure.

$C_{38}H_{18}O_{14}$

ıinsäure ert bei trock- Destil- on

Die Usninsäure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den Usneaarten. Sie bildet gelbe glänzende Krystallblättchen, die unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trocknen Destillation unterworfen liefert sie

aorcin.

Betaorcin: $C_{16}H_{10}O_4$, einen dem Orcin seiner Zusammensetzung nach homologen krystallisirbaren Körper von süssem Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, sublimirbar, und sich gegen Chlorkalk und ammoniakhaltige Luft wie Orcin verhaltend.

Vulpinsäure.

$C_{38}H_{14}O_{10}$

lpin- re.

Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandlung desselben mit Chloroform direct ausziehen und krystallisirt in citronengelben dicken Prismen. Sie

ist einbasisch und bildet meist krystallisirbare Salze. Nur die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich.

Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphatoluylsäure (vgl. S. 328) Oxalsäure und Methylalkohol:

$$\underset{\text{Vulpinsäure}}{C_{38}H_{14}O_{10}} + 8\,HO = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{2\,(C_{16}H_8O_4)} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Methylalkohol}}{C_2H_4O_2}$$

Beim Kochen mit Kali dagegen liefert sie Oxatolylsäure, Kohlensäure und Methylalkohol:

$$\underset{\text{Vulpinsäure}}{C_{38}H_{14}O_{10}} + 6\,HO = \underset{\text{Oxatolylsäure}}{C_{32}H_{16}O_6} + 2\,C_2O_4 + \underset{\text{Methylalkohol}}{C_2H_4O_2}$$

Oxatolylsäure.

Die Oxatolylsäure: $C_{32}H_{16}O_6$ krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, die bei 154°C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Sie löst sich in Alkohol und Aether, und bildet mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare Salze.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol:

$$\underset{\text{Oxatolylsäure}}{C_{32}H_{16}O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Toluol}}{2\,(C_{14}H_8)}$$

Cetrarsäure

$C_{36}H_{16}O_{16}$.

Cetrarsäure.

Diese Säure findet sich im isländischen Moose (*Cetraria islandica*). Sie stellt nadelförmige, feine glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Mit Basen bildet sie Salze, von welchen die mit Alkalien in Wasser löslich sind. In Ammoniak löst sich die Cetrarsäure mit gelber Farbe, die an der Luft in Braun übergeht.

Chrysophansäure

$C_{28}H_{20}O_8$.

Chrysophansäure.

Die Chrysophansäure wurde in einer Flechte: *Parmelia parietina*, aber ausserdem auch in der Rhabarberwurzel: *Radix Rhei*, aufgefunden. Sie krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, die geschmack- und geruchlos, und in Alkohol mit tiefrother Färbung löslich sind. Auch in Aether ist sie löslich. Beim Erhitzen sublimirt sie zum grossen Theile unzersetzt. Mit Alkalien bildet die Säure schön tiefrothe Lösungen. Die Salze werden aber beim Trocknen violett; sie werden schon durch Kohlensäure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure führt die Chrysophansäure in einen rothen Körper über, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst.

Die Chrysophansäure, innerlich genommen, wirkt ähnlich wie Rhabarber, und scheint auch in den Sennesblättern enthalten zu sein.

Farbstoff des Lackmus.

Lackmus.

So vielfach der Farbstoff der unter dem Namen Lackmus (*Tournesol*, *Litmus*) in den Handel kommenden Farbwaare, namentlich zur Bereitung der Lackmus-Reagenspapiere und der zu gleichen Zwecken dienenden Lackmustinctur angewendet wird, so wenig weiss man über die chemische Natur des Farbstoffes und den Vorgang seiner Erzeugung.

Der Lackmus wird aus mehreren Flechten, namentlich aber aus *Lecanora tartarea*, in ganz ähnlicher Weise wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakalischen Flüssigkeiten, Harn z. B., der Verwesung überlassen. Man setzt hierauf Alaun, Pottasche und Kalk zu, und überlässt die Mischung sich selbst so lange, bis das Maximum an Farbstoff erreicht ist. Man formt dann die Masse unter Zusatz von Sand und Kreide zu Würfeln, und bringt sie so in den Handel. Die Theorie des Vorgangs ist unaufgeklärt, doch weiss man, dass der eigentliche Farbstoff des Lackmus im freien Zustande roth ist, und nur durch den Zusatz von Alkalien oder Kalk blau wird. Durch die blaue Färbung, welche der Lackmusfarbstoff durch Alkalien annimmt, erweist sich derselbe von dem der Orseille wesentlich verschieden.

Der blaue wässerige Auszug des Lackmus: die Lackmustinctur, findet in der analytischen Chemie die bekannte Anwendung, die sich aus den oben angeführten Eigenschaften desselben erklärt.

Farbstoffe des Krapps.

Krapp.

Der sogenannte Krapp ist die Wurzel der Färberröthe, *Rubia tinctorum*, deren Cultur in manchen Gegenden einen sehr wichtigen Zweig der Landwirthschaft ausmacht, da der Krapp unter allen ächten rothen Farben die wohlfeilste ist. Vorzugsweise wird er in der Levante, in Frankreich und in Holland cultivirt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst.

Die frische Krappwurzel enthält keine Farbstoffe, wohl aber ein Chromogen, welches unter gewissen Einwirkungen in Pigmente übergeht. Bei dem Aufbewahren des Krapps findet bereits ein derartiger Uebergang des Chromogens in Farbstoff statt, und man wendet daher in der Färberei niemals frische Krappwurzel an, sondern lässt sie erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei unter Mitwirkung eines nicht näher gekannten Fermentes der Uebergang des Chromogens in Farbstoff erfolgt.

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist die Rubierythrinsäure.

Das in den frischen Krappwurzeln enthaltene Chromogen ist die bereits unter den Glucosiden beschriebene und zu diesen zählende

Rubierythrinsäure. S. S. 636.

Diese Säure spaltet sich nämlich durch ein im Krapp enthaltenes

Ferment, ebenso aber auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien in Alizarin und Zucker:

$$\underset{\text{Rubierythrinsäure}}{C_{32}H_{18}O_{18}} = \underset{\text{Alizarin}}{C_{20}H_6O_6} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}$$

Das Alizarin aber und das Purpurin, ein im alten Krapp ebenfalls vorkommender Körper, sind die Pigmente des Krapps.

Alizarin: $C_{20}H_6O_6 + 4$ aq.

Alizarin. Das Alizarin stellt, aus Alkohol krystallisirt, morgenrothe Prismen dar, die beim Erwärmen auf 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in langen orangerothen Prismen sublimiren. Das Alizarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich, und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schön rothen Niederschlag, den Krapplack. Kalk und Baryt geben blaue Lacke. Die alkalischen Auflösungen erscheinen in durchfallendem Lichte purpurroth, in reflectirtem violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Farbe ohne Veränderung auf. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violett gefärbt. Ihrer Zusammensetzung nach könnte die Chlornaphtalinsäure $C_{20}H_5ClO_6$ als einfach gechlortes Alizarin betrachtet werden, wofür auch ihr sonstiges Verhalten spricht (vergl. S. 339), allein es ist bisher noch nicht gelungen, Chlornaphtalinsäure in Alizarin zu verwandeln.

Purpurin: $C_{18}H_6O_6 + $ aq.

Purpurin. In alter Krappwurzel ist neben Alizarin auch Purpurin enthalten; man erhält diesen Körper auch durch eine Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet, alles Alizarin in Purpurin verwandelt. Das Purpurin bildet rothgelbe Prismen, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, und wird ähnlich wie das Alizarin roth, ist leicht schmelz- und sublimirbar, und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf, mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Lacke, und färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt liefert es, wie auch das Alizarin Oxalsäure und Phtalsäure.

Anwendung des Krapps. Anwendung des Krapps. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Das Wirksame beim Färben mit Krapp ist stets das Alizarin, doch hat an der Wirkung auch das Purpurin einen Antheil. Es ist daher die Aufgabe gegeben, die Rubierythrinsäure möglichst vollständig in Alizarin zu verwandeln. Dies ist bei dem Ablagern der Krappwurzel der Fall, und geschieht auch wohl durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alles Chromogen in Alizarin verwandelt wird. Mit Schwefelsäure behandelter Krapp führt im Handel den Namen Garancine. **Garancine.**

Bei dem gewöhnlichen Krappfärben wird das gebeizte Zeug mit Wasser, in welchem Krappwurzel (getrocknet und gemahlen) fein vertheilt ist, allmählich bis

zum Sieden erhitzt, wobei das Alizarin, zum Theil erst während des Erhitzens aus der Rubierythrinsäure gebildet, sich im kochenden Wasser löst, und von der Faser aufgenommen wird. Bei der Türkischroth-Färberei wird ebenfalls der Krapp als Färbemittel angewendet, und das Alizarin auf der mit Oel und Alaun (auch wohl Pottasche, Schafmist) gebeizten Baumwolle fixirt.

Türkischroth-Färberei.

Verarbeitung der Waschwässer vom Krapp auf Alkohol.

Die Waschwässer von der Krappfärberei enthalten, da die Rubierythrinsäure sich in Alizarin und Zucker spaltet, und nur Ersteres von der Faser aufgenommen wird, viel Zucker. Man hat neuerer Zeit angefangen, sie durch Hefe in geistige Gährung zu versetzen, und daraus Alkohol zu gewinnen. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt die Färberröthe zu den Knochen. Bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe nehmen die Knochen derselben eine röthliche Färbung an.

Beziehung der Färberröthe zu den Knochen.

Farbstoffe des Campechenholzes.

Das Blauholz

Im Campechenholze: *Haematoxylon Campechianum* (Blauholz), von einem Baume Mexicos stammend, und als Färbematerial von ausgedehnter Anwendung ist das

Haematoxylin: $C_{32}H_{14}O_{12} + 6\,aq.$

enthält das Chromogen Hämatoxylin.

enthalten, ein Chromogen, welches durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen bildet. Es schmeckt süss, ist in Wasser in der Kälte wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether.

Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämateïn über.

Die wässerige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateïns übergeht. Das Hämateïn-Ammoniak stellt violettgefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung giebt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke. Den Uebergang des Hämatoxylins in Hämateïn-Ammoniak erläutert nachstehende Formelgleichung:

$$\underset{\text{Hämatoxylin}}{C_{32}H_{14}O_{12}} + 2\,NH_3 + 2\,O = \underset{\text{Hämateïn-Ammoniak}}{C_{32}H_{12}O_{12},\ 2\,NH_3} + 2\,HO$$

Dieses Verhaltens halber dient das Hämatoxylin als sehr empfindliches Reagens auf freies Ammoniak.

Hämateïn: $C_{32}H_{12}O_{12}$.

Hämateïn.

Aus dem Hämateïn-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämateïn durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Hämateïn als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Hämateïn ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe des Fernambuck- und Brasilienholzes.

Aehnlich wie die Farbstoffe des Blauholzes verhalten sich jene des Fernambukholzes, von *Caesalpinia Brasiliensis*, welches als rothes Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämateïn vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Farbstoffe des Sandelholzes.

In dem Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, ist ein rother Farbstoff enthalten, das

Das Sandelholz enthält Santalin.

Santalin: $C_{30}H_{14}O_{10}$.

Man erhält dasselbe durch Extraction des Holzes mit Weingeist, Fällen des Auszuges mit Bleizucker, und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure und Alkohol.

Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe, und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Farbstoffe des Safflors.

Die Blüthen des Safflors (*Carthamus tinctorius*) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich aus den Blüthen durch Wasser ausziehen und führt den Namen

Der Safflor

Safflorgelb.

Das Safflorgelb gehört zu den schönsten gelben organischen Farbstoffen, seine Lösung färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Bräunung. Durch Bleizucker und Ammoniak erhält man in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag.

enthält Safflorgelb.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften Safflor mit kohlensaurem Natron, so zieht dieses das

Carthamin: $C_{28}H_{16}O_{4}$

oder Safflorroth aus, welches, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle und Citronensäure bringt, sich auf die Baumwolle niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung auf, und fällt es aus der Lösung durch Essigsäure oder Citronensäure.

und Carthamin.

Nach dem Trocknen stellt das Carthamin ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt, gehen aber bald in Gelb über.

Man bedient sich des Carthamins zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin.

Ist in der flüssigen Schminke und in den rothen Schminkblättern enthalten.

Als weitere rothe pflanzliche Farbstoffe erwähnen wir:

Drachenblut. Dunkelrothes Harz aus *Calamus Draco*, *Dracaena Draco*, und *Pterocarpus Draconis*. Der Farbstoff wurde Draconin genannt.

Drachenblut.

Alkanna.

Alkanna. Die Wurzelrinde der *Anchusa tinctoria* oder Orcanette. Aether zieht daraus einen schönen rothen Farbstoff aus, das Anchusin, welcher sehr wenig beständig ist. Man benutzt die Alkanna in der Pharmacie zum Färben von Tincturen, Oelen, Zahnpulver u. dgl.

Rottlerafarbstoff.

Rottlerafarbstoff. Aus *Rottlera tinctoria*, einem Baume Ostindiens, wird ein Farbmaterial gewonnen, welches in Gestalt eines ziegelrothen sandigen Pulvers in den Handel kommt. Alkalien lösen dasselbe mit rother Farbe. Aether zieht daraus das Chromogen Rottlerin: $C_{22}H_{11}O_6$, aus, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkalien mit tiefrother Farbe löslich sind. Der Rottlerafarbstoff wird zum Färben von Seide verwendet.

Chica.

Chicaroth, Carajura. Aus den Blättern der *Bignonia Chica* am Orinoco und Rio Meta durch eine Art Gährung gewonnen, und in dunkelrothen Kuchen in den Handel kommend. Der Farbstoff ist nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird von den Indianern zum Bemalen des Gesichts, in Nordamerika und Brasilien zum Färben benutzt. Mit Salpetersäure behandelt, liefert er Pikrinsäure, Oxalsäure, Blausäure und Anissäure.

Purrée.

Das Purrée enthält Euxanthin.

Unter diesem Namen kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Der färbende Bestandtheil ist eine Verbindung von schwach saurem Charakter, das Euxanthin (Euxanthinsäure), seideglänzende gelbliche in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme leichtlösliche Nadeln. Mit Alkalien vereinigt es sich zu leichtlöslichen gelben Verbindungen, die mit den übrigen Metalloxydsalzen gelbe Lacke geben. Bei der trockenen Destillation liefert es ein krystallinisches Sublimat: Euxanthon. Mit Salpetersäure liefert es mehrere Nitrokörper, worunter die

Styphninsäure oder Oxypikrinsäure: $C_{12}\overset{\frown}{H_3 \cdot (NO_4)_3}O_4$

Styphninsäure.

Diese Säure entsteht ausserdem bei der Behandlung zahlreicher anderer Stoffe, namentlich von Harzen und Farbstoffen, mit Salpetersäure. Sie ist als die Nitroverbindung des Benzcatechins anzusehen, aus welchem sie allerdings noch nicht direct dargestellt wurde. In ihren Eigenschaften zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit der Trinitrophenylsäure (vergl. S. 299). Sie krystallisirt in blassgelben sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von der Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Baryt grün wird, während die Trinitrophenylsäure dadurch eine blutrothe Farbe annimmt.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, und bildet meist gelbgefärbte, beim Erhitzen verpuffende Salze.

Farbstoffe des Gelbholzes.

Gelbholz, der färbende Bestandtheil ist Moringerbsäure.

Das Gelbholz, das Holz von *Maclura tinctoria*, einem in Westindien wachsenden Baume, enthält als gelbes Pigment die bereits weiter oben S. 642 beschriebene gelbe Moringerbsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Moringerbsäure mit brauner Farbe auf, aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit ziegelrothe krümliche Massen ab, welche, mit der kleinsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht, prächtig carminrothe Lösungen bilden.

Das Gelbholz färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb.

Farbstoffe der Curcuma.

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* giebt an Aether einen harzigen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin ab. Durch kaustische Alkalien, durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, durch einige Alkaloïde und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papieres in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält, und zur Constatirung alkalischer Reaction in bekannter Weise anwendet. Zum Färben von Seide und Wolle wird namentlich die *Curcuma rotunda* angewendet; die Farbe ist aber wenig haltbar.

Curcuma

dient zur Bereitung des Curcumapapiers.

Weitere pflanzliche gelbe Farbstoffe sind:

Farbstoff des Quercitron, aus der Rinde von *Quercus tinctoria*. Sie enthält das Glucosid Quercitrin, vergl. S. 629 als färbenden Bestandtheil.

Quercitron.

Der Wau. Die Blüthen von *Reseda luteola* enthalten ein gelbes schönes Pigment, das Luteolin, welches krystallisirbar und ohne Zersetzung sublimirbar ist. In Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich.

Wau.

Der gelbe Farbstoff des Mangostabaumes. Die Fruchtschalen enthalten das Mangostin, goldgelbe glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen.

Mangostin.

Der gelbe Farbstoff des Gummi-Gutts, ein von *Hebradendron Cambogioides* stammendes Harz, als Malerfarbe viel angewendet, und giftig. In Ammoniak löst es sich mit tiefrother Farbe.

Gummi-Gutt.

Der Orlean, ein gelber Farbstoff, den man aus dem Fruchtfleische der Samen von *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, erhält. Er kommt in getrockneten Kuchen in den Handel, und enthält ein gelbes und ein rothes Pigment.
Der Orlean wird in der Färberei angewendet.

Orlean.

Gelbe Pigmente enthalten ferner:
Rhamnus tinctoria und *cathartica* (Xanthorhamnin, Chrysorhamnin und Rhamnoxanthin); — *Gentiana lutea* (Gentianin); — *Morinda citrifolia* (Morindin); — *Spartium Scoparium* (Scoparin); — *Radix Pipitzahoa* (Pipitzahoïnsäure); — *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Datisca cannabina* und andere Pflanzen mehr.

Weitere gelbe Pigmente.

Indigo.

Das unter dem Namen Indigo bekannte wichtige Farbmaterial des Handels ist Kunstproduct und ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Indigo.

Man erhält es aus verschiedenen Pflanzen, die das Chromogen des blauen Pigmentes des Indigos enthalten, durch eine eigenthümliche Behandlung dieser Pflanzen, die wir weiter unten näher schildern werden.

Die Pflanzen, aus denen der Indigo gewonnen wird, sind sehr verschiedenartig. Vorzugsweise gehören dazu mehrere Species der Gattung

Indigofera, der *Waid: Isatis tinctoria*, dann *Polygonum tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Wrightia tinctoria*.

Bestandtheile des Indigos. Der daraus gewonnene käufliche Indigo enthält ausser seinem wesentlichen Bestandtheile, dem blauen Farbstoff (Indigblau) noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

Wird der rohe Indigo mit verdünnter Essigsäure behandelt, so löst diese den

Indigleim. Indigleim auf. Der Indigleim hat viele Aehnlichkeit mit dem in Alkohol löslichen Theil des Klebers (s. diesen), und ist jedenfalls eine zu den Albuminaten gehörende Verbindung.

Der mit Essigsäure erschöpfte Indigo, mit Kali behandelt, giebt an dieses

Indigbraun. Indigbraun ab, welches aus der kalischen Lösung durch Säuren als eine braune, amorphe, flockige Masse gefällt wird.

Behandelt man endlich den von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo mit Alkohol, so zieht dieser in der Kochhitze

Indigroth. Indigroth aus, ein rothes Pigment, nach Einigen in den Indigo liefernden Pflanzen bereits fertig gebildet enthalten, welches nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs als ein rothbraunes in Aether und Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt.

Indican. Indigchromogen: $C_{52}H_{31}NO_{34}$.

Indican. Dieser Körper wurde bisher nur aus dem Waid (*Isatis tinctoria*) durch Extraction desselben mit Alkohol gewonnen. Der alkoholische, bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte Auszug wird mit Kupferoxyd geschüttelt, aus dem Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, dann verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt und die Lösung mit Aether vermischt, wodurch ein Niederschlag entsteht, dieser abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet, wobei Indican zurückbleibt.

Hellbrauner, bitter und ekelhaft schmeckender Syrup, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich das Indican in Indigblau und einen unkrystallisirbaren süss schmeckenden Körper: Indiglucin: $C_{12}H_{10}O_{12}$.

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 4\,HO = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_5NO_2} + \underset{\text{Indiglucin}}{3\,C_{12}H_{10}O_{12}}$$

Das Indiglucin verhält sich den Zuckerarten sehr ähnlich, ist aber nicht gährungsfähig.

Dieselbe Spaltung bewirken Fermente.

Indigblau. Indigotin: $C_{16}H_5NO_2$.

Indigblau. Dieser wesentliche Bestandtheil des Indigos bleibt nach der Behandlung des Indigos mit Essigsäure, Alkalien und siedendem Alkohol zurück, und besitzt vollkommen rein dargestellt folgende Eigenschaften: Das Indigblau stellt entweder ein rein dunkelblaues amorphes Pulver, oder purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar; beim Reiben, oder wenn compacte Stücke mit dem Nagel geritzt werden, wird es metallisch kupferglänzend, es ist geruch- und geschmacklos, und unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau leicht in der Kälte und ohne alle Gasentwickelung mit schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung des Indigos in Schwefelsäure (**Indigo-Schwefelsäure**) wird in der Färberei angewendet. Sie enthält verschiedene gepaarte Verbindungen der Schwefelsäure mit Indigblau.

Uebergang des Indigblaus in Indigweiss durch reducirende Agentien.

Sehr wichtig ist das Verhalten des Indigblaus gegen reducirende Agentien: alkalische, Eisenvitriol enthaltende Flüssigkeiten — ein Gemisch von Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge — faulender Harn u. dgl. Unter der Einwirkung dieser Agentien verwandelt sich nämlich das Indigblau in ein Chromogen: das **Indigweiss** (s. unten), welches sich in den alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe auflöst, aber in Berührung mit Luft und Sauerstoff sogleich wieder in Indigblau unter Sauerstoffaufnahme übergeht.

Dieses Verhalten wird in der Färberei und zur Darstellung eines reinen Indigblau benutzt.

Darstellung.

Man erhält das reine Indigblau durch vorsichtiges Erhitzen des rohen in einem passenden Sublimationsapparate, wobei es in kupferrothen Krystallen sublimirt. Leichter aber wird es auf nassem Wege dargestellt, indem man gepulverten Indigo mit einer Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge in einer verschliessbaren und vollkommen gefüllten Flasche bis zur Entfärbung stehen lässt. Man giesst die gelbe, nur das Chromogen des Indigo's enthaltende Flüssigkeit klar ab, und lässt sie nun an der Luft stehen, wobei sich das Indigweiss allmählich wieder in Indigblau verwandelt, welches sich niederschlägt.

Indigblau findet sich zuweilen im Harn nach Indigogenuss, aber auch ohne diesen und in der Kuhmilch.

Im Organismus scheint nach innerlichem Gebrauche des Indigos ein Theil desselben zu Chromogen reducirt und in den Harn übergeführt zu werden, da man beobachtet hat, dass in solchen Fällen der Harn nach einigem Stehen an der Luft blau wird und Indigblau fallen lässt. Man hat übrigens auch schon die Abscheidung von Indigblau aus dem Harn in Gestalt blauer Sedimente beobachtet, wo kein Indigo genossen worden war. Die Entstehung des Indigos in solchen Fällen ist unaufgeklärt. Auch in der Kuhmilch hat man Indigblau an der Luft sich abscheiden gesehen. Dies würde sich aus dem Gehalte des Futters an Indigo liefernden Pflanzen erklären lassen.

Indigweiss: $C_{16}H_6NO_2$

Das Chromogen des Indigo ist

Man hat Grund anzunehmen, dass das Chromogen des Indigblaus, welches man durch die Behandlung des letzteren mit reducirenden Agentien erhält (s. oben), identisch mit demjenigen ist, welches in den Indigo liefernden Pflanzen vorkommt.

Indigweiss.

Das durch Behandlung des Indigblaus mit reducirenden Agentien erhaltene rein dargestellte Indigweiss ist weiss, krystallisirbar, geruch- und geschmacklos, vollkommen neutral, unlöslich im Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so schlägt sich alsbald Indigblau nieder.

Ansichten über seine Constitution.

Vergleicht man die Formeln des Indigweisses und Indigblaus:

Indigblau $C_{16}H_5NO_2$
Indigweiss $C_{16}H_6NO_2$

so ergiebt sich, dass das Indigweiss nur 1 Aeq. H mehr enthält.

Man kann daher das Indigweiss als das Hydrür des Indigblaus betrachten, und sich seine Bildung aus Indigblau so denken, dass unter der Einwirkung reducirender Agentien bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des letzteren stattfindet, wobei sich der Wasserstoff desselben mit dem Indigblau zu Indigweiss vereinigt; — oder man kann das Indigblau als das Oxyd des Radicals **Inden**: $C_{16}H_5N$, : $(C_{16}H_5N)O_2$ auffassen, in welchem Falle dann der Vorgang des Uebergangs von Indigblau in Indigweiss durch Austritt von Sauerstoff unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser gedeutet werden müsste:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_5NO_2} - O + HO = \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_6NO_2}$$

Es wäre dann:

$$\text{Indigblau} = (C_{16}H_5N)O_2$$
$$\text{Indigweiss} = (C_{16}H_5N)O, HO$$

d. h. das Hydrat eines niedrigeren Oxydes.

Seine Lösungen färben Gewebe dauernd blau.

Wird das Indigweiss in Lösungen mit organischen Geweben zusammengebracht, und das getränkte Gewebe dann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels blau (Blaufärben mittelst Indigoküpen s. unten).

Ist ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff.

Wegen seiner Eigenschaft, sich an der Luft blau zu färben, ist das Indigweiss ein empfindliches Reagens auf freien Sauerstoff.

Darstellung.

Man erhält das Indigweiss nur schwierig rein. Man behandelt in Wasser vertheilten Indigo mit Eisenvitriol und Aetzkalk, wobei das Indigblau in Indigweiss übergeht, und in der alkalischen Flüssigkeit sich mit gelber Farbe auflöst. Die Lösung bringt man mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, und versetzt sie mit kochender verdünnter Salzsäure, wodurch das Indigweiss in weisslichen Flocken gefällt wird, die sich allmählich in deutliche Krystallschuppen verwandeln. Man filtrirt sie bei Luftabschluss ab, und trocknet sie im luftleeren Raume.

Von den Verbindungen des Indigblaus sind die Indigoschwefelsäuren von praktischer Bedeutung.

Indigo-Schwefelsäuren.

Indigo-Schwefelsäuren. Indigblau löst sich, wie bereits oben erwähnt wurde, in concentrirter Schwefelsäure, namentlich aber leicht in Nordhäuser Vitriolöl mit schön blauer Farbe auf; dabei bilden sich, wie es scheint, mehrere sogenannte gepaarte Säuren, von denen aber nur zwei näher gekannt sind, nämlich:

Indigblau-Schwefelsäure (Cörulinschwefelsäure):

$$C_{16}H_4NO, SO_3 . HO, SO_3$$

Indigblau-Schwefelsäure.

Blaue amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse, die ähnlich wie das Indigblau selbst durch Reductionsmittel entfärbt, an der Luft aber wieder blau wird.

Die Säure scheint einbasisch zu sein, und verbindet sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen. Durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie in **Isatinschwefelsäure** (s. unten) verwandelt.

Das indigblauschwefelsaure Kali: $C_{16}H_4NO, SO_3 . KO, SO_3$, erhält man durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure, und Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kali in Gestalt eines schön blauen Niederschlags, der gewaschen und getrocknet ein schön blaues, beim Zerreiben kupferglänzendes Pulver darstellt, welches löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol ist.

Indigblauschwefelsaures Kali.

Das indigblauschwefelsaure Kali wird im Grossen bereitet und als Indigcarmin in den Handel gebracht.

Kommt als Indigcarmin in den Handel.

Phönizin-Schwefelsäure (Purpurschwefelsäure):
$C_{32}H_9N_2O_3, SO_3 . HO, SO_3$?

In Wasser und Alkohol leicht lösliches purpurfarbenes Pulver, welches sich bei sonstiger grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure von der Indigblau-Schwefelsäure unterscheidet.

Phönizin-Schwefelsäure.

Man erhält diese beiden Säuren und trennt sie von einander, indem man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und die Flüssigkeit nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, wobei sich die Phönizin-Schwefelsäure als blaues Pulver abscheidet. Die gelöst bleibende Indigblau-Schwefelsäure schlägt man auf hineingelegte Wolle oder Flanell nieder, und entzieht sie diesen dadurch blau gefärbten Geweben durch verdünntes Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung versetzt man mit essigsaurem Bleioxyd, wodurch indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederfällt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nun eine farblose Lösung der Säure erhält, die an der Luft blau wird, und beim Verdunsten die Indigblau-Schwefelsäure zurücklässt.

Darstellung und Trennung dieser beiden Säuren.

Eine Auflösung von Indigblau in concentrirter Schwefelsäure findet unter der Bezeichnung: Indigsolution in der analytischen Chemie zur Erkennung der Salpetersäure Anwendung.

Eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure dient zur Erkennung der Salpetersäure.

Gewinnung des Indigos. Man gewinnt den Indigo vorzugsweise aus Pflanzen der Gattung Indigofera (*Indigofera Anil* u. a.), indem man dieselben in einem Behälter mit Wasser übergiesst, und einige Zeit sich selbst überlässt. Sehr bald tritt bei mittlerer Temperatur eine Gährung ein, bei welcher sich Kohlensäure- und Wasserstoffgas entwickelt. Ist die Gährung beendigt, so lässt man die gelbliche Flüssigkeit ab, und bringt sie durch Schlagen, Umrühren etc. mit Luft möglichst vollständig in Berührung, wobei sie sich mehr und mehr blau färbt, und einen blauen Niederschlag, den Indigo absetzt. Die Theorie des Vorganges ist unaufgeklärt; dass aber Gährung nicht unumgänglich nothwendig ist, ergiebt sich aus der Gewinnungweise des Indigos auf Coromandel, wo man die getrockneten Blätter von *Indigofera Anil* bloss mit Wasser auszieht, Kalkwasser zufügt, und den sich bildenden Niederschlag sammelt, der an der Luft allmählich in Indigo übergeht.

Gewinnung des Indigos.

Wichtigere Zersetzungsproducte des Indigos.

Der Indigo liefert bei der Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien zahlreiche Derivate, die auf eine sehr nahe Beziehung desselben zur Salicyl- und Phenylreihe hinweisen, wie nachstehende Zusammenstellung erläutert:

Zersetzungsproducte des Indigos.

durch Salpetersäure,

Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus dem Indigo:

Isatin	$C_{16}H_5NO_4$
Nitrosalicylsäure	$C_{14}\widehat{H_5 \cdot (NO_4)}O_6$
Trinitrophenylsäure	$C_{12}\widehat{H_3 \cdot (NO_4)_3}O_2$

durch Alkalien

Durch Einwirkung von Kali:

Phenylcarbaminsäure (Anthranilsäure)	$C_{14}H_7NO_4$
Phenylamin	$C_{12}H_7N$
Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$.

durch Chlor.

Durch Einwirkung von Chlor:

Chlorisatin	$C_{16}\widehat{H_4 \cdot Cl}NO_4$
Bichlorisatin	$C_{16}\widehat{H_3 \cdot Cl_2}NO_4$
Trichlorphenylsäure	$C_{12}\widehat{H_3 \cdot Cl_3}O_2$
Trichlorphenylamin	$C_{12}\widehat{H_4 \cdot Cl_3}N$
Chloranil	$C_{12}Cl_4O_4$

und analoge Producte bei der Einwirkung von Brom.

Von diesen Zersetzungsproducten wurden die der Salicyl- und Phenylreihe angehörigen am betreffenden Orte bereits besprochen, wir haben daher hier nur mehr das Isatin und seine Derivate ins Auge zu fassen.

Isatin.

Isatin: $C_{16}H_5NO_4$.

Diese Verbindung entsteht aus dem Indigo durch Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Chromsäure. Nach dem Verschwinden der blauen Färbung krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das Isatin aus.

Dasselbe bildet morgenrothe schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, so wie in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es, und sublimirt zum Theil unzersetzt.

Das Isatin vereinigt sich mit Silberoxyd zu der Verbindung: $C_{16}H_4AgNO_4$, welche carminrothe Krystalle darstellt. Von dem Isatin sind ebenfalls zahlreiche Derivate dargestellt. Mehrere dieser Verbindungen sind wichtige Stützen der Substitutionstheorie, keine derselben aber bietet ein praktisches Interesse dar.

Zersetzungsproducte des Isatins

Die wichtigeren Verwandlungen des Isatins, welche übrigens zum Theil mit denen des Indigos selbst zusammenfallen, sind folgende:

durch Kali

Isatin mit Kali giebt:

Isatinsäure: $C_{16}H_7NO_6$, eine Umwandlung, die einfach auf Wasseraufnahme beruht, denn:

$$\underset{\text{Isatin}}{C_{16}H_5NO_4} + 2\,HO = \underset{\text{Isatinsäure}}{C_{16}H_7NO_6}$$

Beim Erwärmen zerfällt die Isatinsäure in der That auch wieder in Wasser und Isatin.

Mit Kali destillirt, giebt das Isatin Phenylamin. Durch die Einwirkung von Chlor bilden sich:

durch Chlor, Brom etc.,

Chlorisatin $C_{16}H_4 . Cl N O_4$

Bichlorisatin $C_{12}H_3 . Cl_2 N O_4$

Beide verhalten sich dem Isatin ausserordentlich analog und geben, namentlich mit Kali behandelt, der Isatinsäure analoge Producte, nämlich die Chlor- und Bichlorisatinsäure.

Brom verhält sich ähnlich, und giebt parallelgehende Producte.

Wenn man Isatin mit Schwefelammonium, oder mit Wasserstoff *in statu nascendi* (Zink und verdünnte Schwefelsäure) zusammenbringt, so nimmt es 1 Aeq. H auf, und verwandelt sich in:

durch Schwefelammonium

Isatyd: $C_{16}H_6NO_4$, ein schmutzig weisses krystallinisches Pulver:

$$\underset{\text{Isatin}}{2(C_{16}H_5NO_4 + HS)} = \underset{\text{Isatyd}}{2(C_{16}H_6NO_4)} + S_2$$

Chlorisatin und Bromisatin in gleicher Weise behandelt, liefert Chlorisatyd und Bromisatyd.

Durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung bildet sich unter Abscheidung von Schwefel:

durch Schwefelwasserstoff

Sulfisatyd: $C_{16}H_6NO_2S_2$, welches durch Kali sich in Indin: $C_{32}H_{10}N_2O_4$, verwandelt.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entstehen mehrere wohlcharakterisirte Producte von dem Charakter der Amide oder der Aminsäuren.

durch Ammoniak.

Isatinamid: $C_{16}H_6N_2O_2$, dunkelgelbe, in Wasser unlösliche, in kochendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzen. Chlorisatin und Bromisatin geben mit Ammoniak analoge Verbindungen.

Isatinaminsäure: $C_{32}H_{13}N_3O_8$, dem Jodquecksilber ähnliche rothe Blättchen, die in Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch.

Ausserdem entstehen unter gewissen Bedingungen aus dem Isatin durch Behandlung mit Ammoniak noch:

Isamid $C_{32}H_{14}N_4O_6$

Imasatin $C_{32}H_{11}N_3O_6$

Isatimid $C_{48}H_{17}N_5O_8$

Endlich ist noch zu erwähnen, dass sich das Isatin selbst ebenso wie seine Substitutionsderivate, ähnlich den Aldehyden, mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt.

Isatinschwefelsäure: $C_{16}H_4NO_3, SO_3 . HO, SO_3$.

Diese Säure erhält man als Kalisalz bei der Behandlung des indigblauschwefelsauren Kalis (Indigcarmin) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Isatinschwefelsäure.

Das Isatinschwefelsaure Kali: $C_{16}H_4NO_3, SO_3, KO, SO_3 + 2$ aq., stellt kleine goldgelbe Nadeln dar; vermischt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit einem löslichen Barytsalzse, so erhält man den schwer löslichen isatinschwefelsauren Baryt, der durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die freie Isatinschwefelsäure liefert, gelbe seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse.

Behandelt man die Isatinschwefelsäure mit starken Basen, so verwandelt sie sich in

Isatinsäure-Schwefelsäure: $C_{16}H_5NO_4, 2HO, 2SO_3$. Diese Säure ist zweibasisch und bildet krystallisirbare Salze. Im freien Zustande kennt man sie nicht, da sie, wie man sie aus ihren Salzen abzuscheiden versucht, unter Verlust

Isatinsäure-schwefelsäure.

von 2 HO sogleich in Isatinschwefelsäure übergeht. Dieses Verhalten ist dem der Isatinsäure vollkommen analog.

ktische ıerkun-

Praktische Bemerkungen. Der Indigo ist eines der technisch wichtigsten Färbematerialien, und zwar ist er eine sogenannte substantive Farbe, d. h. eine solche, die sich auf organische Gewebe ohne Anwendung eines Beizmittels dauernd fixirt.

go- berei.

Man färbt mit Indigo auf zweierlei Weise: mittelst einer Auflösung des Indigos in Schwefelsäure, die vorher hinreichend mit Wasser verdünnt sein muss (Sächsisch-Blaufärberei), oder mittelst sogenannter Indigküpen, worunter man Flüssigkeiten versteht, die das Chromogen des Indigos gelöst enthalten. Man gewinnt derartige Flüssigkeiten, wenn man Indigo durch Eisenvitriol und Kalk bei Gegenwart von Wasser, auch wohl durch faulenden Harn, Auripigment (zweifach Schwefelarsen), nicht selten unter Zusatz von Waid zu Indigweiss reducirt, und dann die zu färbenden Zeuge mit der Lösung desselben tränkt. Bei Zutritt der Luft werden sie dann dauernd blau gefärbt.

Chlorophyll. Blattgrün.

ro- l.

Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Im Allgemeinen beobachtet man eine grüne Färbung nur an solchen Theilen der Pflanze, die dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind. Es findet sich ferner das Chlorophyll immer innerhalb der Zellen in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner, welche aber keineswegs aus reinem Farbstoff bestehen, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellen. Ueberhaupt ist die Menge des Farbstoffs auch in den gesättigt grünen Theilen der Pflanzen ausserordentlich gering, so dass es schwer hält, eine nur einigermaassen erhebliche Menge desselben zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, warum unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff nur sehr unvollständig sind. Aether zieht aus den grünen Pflanzentheilen das Chlorophyll aus, allein gleichzeitig auch noch andere Stoffe. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Rückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während Wachs und andere Stoffe ungelöst bleiben, dampft wieder ab, löst in Salzsäure, fällt aus der salzsauren Lösung den Farbstoff durch Wasser, löst in Kalilauge und fällt durch Essigsäure.

So dargestellt ist das Chlorophyll eine dunkelblaue, erdige, in Wasser unlösliche , in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien bei reflectirtem Lichte mit grüner, bei durchfallendem mit blutrother Färbung lösliche Masse, die sich erst über 200° C. erhitzt, zersetzt.

Durch das Sonnenlicht werden seine Lösungen gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert, nimmt man jedoch das metallische Zink heraus, und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird das Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Das Chlorophyll ist demnach eine sehr unbeständige

Farbe. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt, doch soll es Eisen enthalten.

Behandelt man es mit concentrirter Salzsäure und Aether, so löst sich in letzterem ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung. Die herbstlichen Blätter enthalten nur Phylloxanthin.

b. Thierische Farbstoffe.

Von diesen reihen sich unmittelbar an die pflanzlichen Farbstoffe an, und werden auch technisch angewendet die folgenden:

Farbstoff der Cochenille.

Coccusroth, Carmin.

Cochenille.

Dieser Farbstoff findet sich in der Cochenille: den Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus Cacti*, aus der Familie der Aphidien, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezogen wird, und der Malerei und Färberei den ausgezeichneten Scharlach und Carmin liefert.

Carminsäure.

Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, unter welchen als das eigentliche Pigment die Carminsäure: $C_{28}H_{14}O_{16}$ hervorzuheben ist. Dieselbe stellt eine purpurfarbene zerreibliche Masse dar, die ein sehr schön rothes Pulver giebt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, dagegen nur wenig in Aether; auch in Salz- und Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gewisse Metalloxydlösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön purpurrothe Niederschläge, namentlich giebt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack.

Salpetersäure erzeugt eine krystallisirbare Nitroverbindung: die Nitrococcussäure: $C_{16}H_{10}(NO_4)_4O_6$, welche gelbe rhombische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen darstellt. Ihre Salze (sie ist zweibasisch) detoniren beim Erhitzen.

Darstellung.

Die Darstellung der reinen Carminsäure ist sehr umständlich; im Wesentlichen besteht sie darin, dass man die wässerige Cochenilleabkochung mit Bleizucker fällt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, von Neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt, und die Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wiederholt.

Die so erhaltene Carminsäure verdampft man zur Trockne, löst sie in Alkohol, digerirt mit carminsaurem Bleioxyd, und vermischt mit Aether, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert die Carminsäure rein.

Die rothe Dinte ist eine Auflösung von Carmin in Ammoniak.

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlacks, feiner Malerfarben, und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst giebt sie eine schön rothe Dinte.

Auch als Heilmittel, und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

Aehnliche thierische Farbstoffe sind:

ermes.

Kermes. Die Weibchen von *Coccus Ilicis* und *Coccus Polonicus*, welche in Südeuropa von gewissen Bäumen gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen, und nannte sie *grana Kermes*. Möglicherweise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

ck-
ck und
c-dye.

Lack-Lack- und Lac-dye. Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind, und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack von *Coccus Lacca*, der Lackschildlaus, die auch das Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lac-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Sechste Gruppe.

Aetherische Oele.

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer und technischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physikalische Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

gemeine
raktere.

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, und von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum

Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Alle ätherischen Oele sind brennbar, und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf, und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Chemische Zusammensetzung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Classen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol), andere Halbaldehyde (Spiräaöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Classe der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind meist Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher, und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene und Eläoptene.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen, und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen

derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiatae*, *Umbelliferae* und *Cruciferae*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima und je sonniger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche.

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermaassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man Fermentole genannt, während andere, Producte der trocknen Destillation organischer Körper oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl u. a., auch künstlich darstellbar sind.

[Fer]mentole.

[Ge]winnung [der] ätheri[sche]n Oele.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreiches besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über, und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend, und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*", z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi*, *Amygdalar. amarar.*).

[Aq]uae [des]tillatae.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor.*, *Citri* u. a. m.

Aetherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht, und die Auszüge erst destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, und dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen.

[Ela]eo[sac]chara.

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen, und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

Eintheilung der ätherischen Oele.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
IV. Aetherische Oele, welche durch trockne Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig, und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff, und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe: $C_n H_n O_4$, theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die vom Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

1. Camphene. Terbene.

Camphene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: $C_{10} H_8$ ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, und mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*: $C_{20} H_{16}$.

Terpentinöl

Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentins (s. d. bei den Harzen) mit Wasser, und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei 160° C. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässerigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so nament-

lich auch Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein ausgezeichneter Ozonträger, und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen] Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

drate Terpentinöls.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinölhydraten.

Die wichtigeren sind:

rpin.

Terpin, Terpentincamphor: $C_{20} H_{16}, 6 HO = C_{20} H_{20} O_4, 2 HO$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt, und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie schon unter 100°C., indem sie schmelzen, verlieren. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen von der allgemeinen Formel: $C_{20} H_{18} Cl_2$. Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen einfach essigsauren Terpinäther: $C_{20} H_{18} O_2, C_4 H_4 O_4$.

ssiges pentinölhrat.

Flüssiges Terpentinölhydrat: $C_{20} H_{16}, 2 HO = C_{20} H_{18} O_2$. Bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin als ölige die Polarisationsebene nach links ablenkende Flüssigkeit.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $C_{20} H_{16}, HCl$ bilden, und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und liefern, mit Kalk der Destillation unterworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig

ssaures pentinöl.

phileu.

Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Terebilen.

Wenn Salzsäuregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{20}H_{16}, 2\,HCl$.

Aus zahlreichen Thatsachen ergiebt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, schon in den verschiedenen Sorten des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere oder vielleicht polymere Camphene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namen Terecamphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure.

Terebinsäure: $C_{14}H_{10}O_8$, in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei 210° C. siedende Pyroterebinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$. (Vergl. S. 282.)

Terebentilsäure.

Terebentilsäure: $C_{16}H_{10}O_4$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei 90° C. schmelzend und bei 250° C. destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, und bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren sind Terephtalsäure (vergl. S. 514), Insolinsäure (vgl. S. 515) und Camphresinsäure.

Camphresinsäure.

Camphresinsäure, $C_{20}H_{14}O_{14}$, ist eine dem venetianischen Terpentin gleichende fadenziehende Masse, die allmählich fest, weiss und körnig wird. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, und ist in Wasser, Weingeist und Aether in jeder Menge löslich. Bis auf 100° C. erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphorsäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Ihre Salze krystallisiren nicht. Sie enthalten 3 Aeq. Metall. Die Camphresinsäure ist ein sehr allgemeines Product der Behandlung ätherischer Oele und Harze mit Salpetersäure.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Anwendungen des Terpentinöls.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich, und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem, und ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird.

Camphin.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl.

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri.* Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen.

Bergamottöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae.* Durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung.

Pomeranzenöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum.* Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung.

Wachholderöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi.* Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten.

Templinöl.

Templinöl, *Ol. templinum.* Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich.

Damit sehr nahe verwandt wo nicht identisch ist das aus der Krummföhre (*Pinus Pumilio*) gewonnene ätherische Oel, so wie das aus *Pinus Abies* gewonnene.

Camphoröl.

Camphoröl, *Ol. Camphorae.* Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfliessenden zähen Saftes.

Copaivaöl.

Copaivaöl, *Ol. Copaivae.* Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt.

Galbanumöl.

Galbanumöl, *Ol. Galbani.* Durch Destillation des Galbanums, eines Schleimharzes (s. unten), mit Wasser gewonnen.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

2. Weitere sauerstofffreie ätherische Oele.

Rosenöl.

Rosenöl, *Oleum Rosarum.* Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei 35° C. schmilzt, und bei 300° C. siedet, und die Formel $C_{16}H_{16}$ hat, — und einen sauerstoffhaltigen in der Kälte flüssig bleibenden (Eläopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt.

Steinöl.

Steinöl, *Oleum Petrae*, *Petroleum.* Diese Oele sind Beispiele im Mineralreiche vorkommender ätherischer Oele. Sie quellen nämlich an mehreren Orten, am Caspischen Meere bei Baku, in China, Ita-

lien, am Tegernsee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor, und werden gegenwärtig in grossartigem Maassstabe aus Bohrlöchern in Pennsylvanien und Canada gewonnen. Sie sind ein Product der trocknen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo sie der Erde entquellen, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden. Die reinste Sorte des Steinöls ist die persische (Bergnaphta). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich, und ein Gemenge zahlreicher durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe, worunter Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$. Das durch Rectification über Chlorcalcium von Wasser befreite Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Bei der Destillation des amerikanischen Petroleums steigt der Siedepunkt allmählich bis über 300° C. Es enthält in seinen flüchtigeren Parthien Hydrüre der Alkoholradicale $C_n H_{n+1}$ und Verbindungen der Phenylreihe. Das von den flüchtigeren Producten durch Rectification befreite Petroleum wird gegenwärtig in ausgedehnter Weise zum Brennen in Lampen benutzt. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen.

Bergnaphta.

Petroleum.

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt, und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Campherarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele leichter löslich als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl.

Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist der Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 343.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab.

Anisöl.

Anisöl, *Ol. Anisi.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{20}H_{12}O_2$, aus, perlmutterglänzende, bei 18° C. schmelzende Blättchen, die bei 220° C. sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 345 und 346.)

Fenchelöl, Esdragonöl.

Fenchelöl, *Ol. Foeniculi*, und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracunculi*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog, und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres.

Römisch-Kümmelöl.

Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cumini Cymini.* Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol (vergl. S. 313), und Cuminol, der Aldehyd der Cuminsäure (S. 330).

Römisch-Kamillenöl.

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemidis nobilis.* Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure (vergl. S. 280), während der Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{16}$, unverändert überdestillirt.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelikaalkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

Nelkenöl.

Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum.* Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüthen von *Caryophyllus aromaticus* enthalten, und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $C_{20}H_{12}O_4$, welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei 243° C. siedet, und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali, und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Leitet man in Eugensäure, während sich Natrium darin auflöst, Kohlensäure, so bildet sich Eugetinsäure: $C_{22}H_{12}O_8$, nach der Formelgleichung:

Nelkensäure.

Eugetinsäure.

$$C_{20}H_{12}O_4 = C_2O_4 + C_{22}H_{12}O_8$$

Die Eugetinsäure krystallisirt in farblosen dünnen Prismen, schmilzt bei 124° C. und hat im Uebrigen viele Aehnlichkeit mit der Salicylsäure. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen prächtig blau.

Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar.* Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $C_{20}H_{14}O_2$ ab, Thymol, welches wir bereits S. 306, kennen gelernt haben. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen, enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.

Thymianöl enthält das dem Phenylalkohol homologe Thymol.

Thymen.

Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit.* Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthencamphor (s. w. unten).

Pfeffermünzöl.

Rautenöl, *Ol. Rutae.* Dieses Oel enthält Caprinyl-Methylür (vergl. S. 258).

Rautenöl.

Spiräaöl, *Oleum Spiraeae.* Durch Destillation der Blüthen der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure, (vergl. S. 495), und einem indifferenten Oel.

Spiräaöl.

Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae.* Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Methylsalicylsäure (vergl. S. 494). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $C_{20}H_{16}$.

Gaultheriaöl.

Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:

Kümmelöl, *Oleum Carvi.* Aus den Samen von *Carvum Carvi.* Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges, das Carvol, $C_{20}H_{14}O_2$, dem Thymol isomer. — Kamillenöl, *Oleum Chamomillae.* Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei 0° C. dickflüssig. — Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum.* Aus den Blüthen von *Citrus Aurantium.* — Sadebaumöl, *Oleum Sabinae.* Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*). — Majoranöl, *Ol. Majorane.* Aus *Origanum Majorana.* — Lavendelöl, *Ol. Lavandulae.* Aus den Blüthen von *Lavandula angustifolia.* — Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini.* Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis.* — Salbeiöl, *Ol. Salviae.* Aus dem Kraut von *Salvia officinalis.* Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae.* Aus dem Kraut von *Mentha crispa.* — Kalmusöl, *Ol. Calami.* Aus der Wurzel von *Acorus Calamus.* — Kajeputöl, *Ol. Cajeputi.* Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten. — Wermuthöl, *Ol. Absinthii.* Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium.* — Wurmsamenöl, *Ol.*

Kümmelöl. Kamillenöl. Pomeranzenblüthöl. Sadebaumöl. Majoranöl. Lavendelöl. Rosmarinöl. Salbeiöl. Krausemünzöl. Kalmusöl. Kajeputöl. Wermuthöl. Wurmsamenöl.

Cynae. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüthen von *Artemisia santonica*. — Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*. — Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*. — Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*. — Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron. Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana officinalis*, und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

Sassafrasöl. Cascarillaöl. Macisöl. Asarumöl. Baldrianöl.

2. Campherarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japancamphor: $C_{20}H_{16}O_2$.

Gewöhnlicher Camphor.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten, und wird in Japan und China daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird er durch abermalige Sublimation gereinigt.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung, und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei 175°C. und siedet bei 205°C.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Umsetzungsproducte des Camphors.

Der Camphor liefert einige interessante Umsetzungsproducte. Erhitzt man den Camphor mit alkoholischer Kalilösung, so geht er in Borneocamphor (Borneol) über.

Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat, so ver-

wandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in eine einbasische krystallisirbare Säure, die

Campholsäure. Campholsäure: $C_{20}H_{18}O_4$. Dieselbe stellt weisse in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert sie Campholen: $C_{18}H_{16}$.

Erhitzt man den Camphor mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, so spaltet er sich in Cymol und Wasser:

$$\underset{\text{Camphor}}{C_{20}H_{16}O_2} = \underset{\text{Cymol}}{C_{20}H_{14}} + 2\,HO$$

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in Camphorsäure (vgl. S. 522); bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure liefert er ausserdem Camphresinsäure (vgl. S. 677).

Leitet man in seine Auflösung in Phosphorchlorür Chlorgas, so erhält man ein chlorhaltiges Substitutionsproduct: $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Künstliche Darstellung des Camphors. Man kann den Camphor auch künstlich darstellen.

Behandelt man nämlich Borneocamphor: $C_{20}H_{18}O_2$, mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:

$$\underset{\text{Borneocamphor}}{C_{20}H_{18}O_2} + 2\,O = \underset{\text{Camphor}}{C_{20}H_{16}O_2} + 2\,HO$$

Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyde durch Oxydationsmittel analog.

Optisch differente Modificationen des Camphors. Optisch differente Modificationen des Camphors. Das ätherische Oel der *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° bis 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiaten hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae*, *Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor.

Anwendung des Camphors. Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel; und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung.

Borneocamphor, Borneol, Camphylalkohol, Camphol: $C_{20}H_{18}O_2$.

Borneocamphor. Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos gewonnen, in dessen Stammholze er sich in Krystallen abgelagert findet. Er lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich dar-

stellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocampher von Campheröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

In seinem Aeusseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°C. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über:

$$\underset{\text{Borneol}}{C_{20}H_{18}O_2} + 2O = \underset{\text{Camphor}}{C_{20}H_{16}O_2} + 2HO$$

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneen: $C_{20}H_{16}$.

Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphresinsäure.

Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen, und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200°C. in zugeschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Aequivalents Borneol mit einem Aequivalent Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser: $C_{20}H_{18}O_2$ + Säure — $2HO$ oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$.

Aether des Borneols.

Die **Aether des Borneols** sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, und zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt.

Die bis nun dargestellten Aether des Borneols sind:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}}H_{17} \\ C_{36}H_{35}O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}}H_{17} \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_{20}}H_{17} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Stearinsäure-Borneoläther Benzoësäure-Borneoläther Salzsäure-Borneoläther

Der Borneocamphor kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar durch Behandlung von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, sohin in ganz analoger Weise, wie man aus Benzoylhydrür Benzalkohol gewinnt (vgl. S. 307). Nebenbei soll sich eine Säure: **Camphinsäure**, bilden, deren Existenz aber zweifelhaft ist.

Der künstlich dargestellte Borneocamphor unterscheidet sich von

dem natürlichen durch ein im Verhältniss von 4 : 3 stärkeres Rotationsvermögen. (Natürlicher (a) = + 33°,4), künstlicher (a) = + 44°,9.)

Das ganze Verhalten des Borneols erinnert an das eines einatomigen Alkohols. Es geht unter Verlust von 2 H in Camphor über, welcher demnach gewissermassen als sein Aldehyd erscheint, letzterer lässt sich in Borneol wieder zurückverwandeln durch eine Reaction, durch welche wir im Allgemeinen Aldehyde in Alkohole überführen, und es liefert endlich mit Säuren zusammengesetzte Aether. Andererseits aber fehlt die dem Alkohol zugehörige Säure, und dem gewöhnlichen Camphor gehen alle sonstigen Eigenschaften der Aldehyde ab.

Bernsteincamphor und Krappfuselölcamphor.

Dem Borneocamphor isomer und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der Bernsteincamphor, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten, und der Krappfuselölcamphor, aus den bei der Destillation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur (a) = + 4°,5, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationsebene um ebenso viele Grade nach links, wie der Borneocamphor nach rechts, nämlich (a) = — 33°,4.

Alle beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren.

Menthencamphor, Menthylalkohol: $C_{20}H_{20}O_2$.

Menthencamphor.

Der Menthencamphor ist das Stearopten des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von Mentha piperita mit Wasser, und durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht.

Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 36° und siedet bei 213° C. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. schwefelsaure Magnesia, mit der er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Menthencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ((a) = — 59°,6).

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung.

Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen: $C_{20}H_{18}$, und Wasser.

Der Menthencamphor verbindet sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Aether des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen.

Man hat bis jetzt folgende Aetherarten dargestellt:

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Essigsäure-Menthyläther

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Buttersäure-Menthyläther

$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19} \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Menthylchlorür

Doch sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen studirt.

Cumarin: $C_{18}H_6O_4$.

Cumarin.

Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüthen von *Melilotus officinalis* und im Waldmeister (*Asperula odorata*); in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans*, und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart) soll es ebenfalls vorkommen.

Das Cumarin stellt farblose, vierseitige, bei 67° C. schmelzende und bei 270° C. sublimirende Säulen dar von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarinsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Cumarin}}{C_{18}H_6O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Cumarinsäure}}{C_{18}H_8O_6}$$

die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure übergeht. Vergl. S. 492.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Im Steinklee (*Melilotus officinalis*) ist das Cumarin an eine organische Säure: Melilotsäure, gebunden. Die Verbindung krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, reagirt in ihren Lösungen deutlich sauer, und giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{16}O_{10}$. Behandelt man sie mit Ammoniak, so wird sie in melilotsaures Ammoniak und Cumarin zerlegt.

Melilotsäure.

Melilotsäure: $C_{18}H_{10}O_6$. Farblose, kleine, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen. Die Lösungen reagiren stark sauer. Bei 82° C. schmilzt die Säure, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in Melilotsäureanhydrid und Wasser. In Ammoniak oder Kali gelöst, giebt sie eine grün fluorescirende Flüssigkeit. Salpetersäure führt sie in Pikrinsäure über.

Mit 1 Aeq. Metall giebt die Melilotsäure meist krystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche, sauer reagirende Salze. Sie scheint mithin zweibasisch zu sein.

Sie ist der Phloretinsäure isomer und unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung durch 2 Aeq. H, die sie mehr enthält.

Das Cumarin ist das Arom des Maiweins, und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der Cruciferen. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vgl. S. 275 u. 569.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus Raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium Cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reizen zu Thränen, und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Fermentöle.

Es gehört hierher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsact entsteht, vergl. S. 318, ferner das ätherische Senföl S. 569, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, Enzian, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann, und cohobirt die Destillate wiederholt, oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung, destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestgekannten davon sind das Furfurol und das Fucusol.

Siebente Gruppe.

Harze.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken, und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

gemei- Cha- ter.

Allgemeiner Charakter. Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, sie sind brennbar, brennen mit leuchtender russender Flamme und sind alle nichtflüchtig, d. h. können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser sind die Harze unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektricität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch sind sie im Allgemeinen sauerstoffarm und kohlenstoffreich. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie schwache Säuren, ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus, und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser, und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die

einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabetes zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Nitrosäuren, andere Camphresinsäure.

Eintheilung der Harze.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame, und Schleim- oder Gummiharze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb-flüssig (Balsam), sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart, und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des freiwillig oder nach Einschnitten ausfliessenden Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, und kaum eine Pflanze giebt es, die nicht Harze enthielte. Einige Pflanzenfamilien und Pflanzenorgane sind aber durch einen besonderen Reichthum an Harz ausgezeichnet. Die Harze werden meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den Harzgängen abgeschieden, und schwitzen entweder zu gewissen Zeiten freiwillig aus, oder werden durch gemachte Einschnitte entleert. Auch im Thierreiche finden sich Körper, wenngleich wenige, von dem Charakter der Harze, und eine Reihe derselben, die fossilen Harze, wird gewöhnlich dem Mineralreiche zugezählt. Sie stammen aber wohl meist von Pflanzen her. Einige Harze sind aber reine Kunstproducte, wie z. B. die Aldehydharze, die Brandharze und einige andere.

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fliessen als Balsame von selbst aus, und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem

man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kaustischen und kohlensauren Alkalien in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnissende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kitte finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im ersten Theile a. a. O. hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin.

Terpentin.

Ursprünglich verstand man unter dem Namen Terpentin das halbflüssige Harz von *Pistacia Terebinthinus* (cyprischer oder syrischer Terpentin), heutzutage aber versteht man darunter Gemenge von Terpentinöl und Harz, welche durch Einschnitte in die Rinde von mehreren zur Familie der *Coniferen* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Von den im Handel vorkommenden Sorten wird der deutsche Terpentin hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, der nordamerikanische von *Pinus palustris*, der französische von *Pinus maritima*, der Strassburger von Abiesarten, der venetianische (*Terebinthina veneta*) von *Pinus Larix*, der ungarische von *Pinus Pumilio*, endlich der canadische Balsam von *Abies balsamea* gesammelt. Er stellt eine mehr oder weniger klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist, und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Der ungarische Terpentin liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum* (vergl. S. 678).

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über, und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend, und enthält drei Säuren von gleicher Zusammensetzung: eine in kaltem Alkohol lösliche amorphe Säure, die Pininsäure, eine krystalli-

sirbare, farblose Blättchen darstellende, und aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende: die Sylvinsäure (Abietinsäure), die mit den Alkalien in Wasser lösliche krystallisirbare Salze giebt, und endlich die Pimarsäure, die man im Galipot, dem im Handel vorkommenden Harze von *Pinus maritima*, aufgefunden hat. Die Zusammensetzung der Sylvinsäure wurde bisher durch die empirische Formel $C_{40}H_{30}O_4$ ausgedrückt, und die Säure wurde als einbasisch betrachtet. Neuerdings aber hat man für die Abietinsäure die Formel $C_{88}H_{64}O_{10}$ vorgeschlagen und nimmt sie als zweibasisch an. Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech).

Pinin-, Sylvin- und Pimarsäure.

Perubalsam. (*Balsamum peruvianum.*)

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume des südlichen Amerikas, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 341), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn) und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint der Perubalsam auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 342) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein krystallisirbarer Stoff: Myroxocarpin, $C_{48}H_{36}O_6$, aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Perubalsam.

Tolubalsam. (*Balsamum tolutanum.*)

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler, und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, und giebt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{20}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure, und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert der Tolubalsam Toluol: $C_{14}H_8$ (vergl. S. 308).

Tolubalsam.

Storax. (*Balsamum Styracis.*)

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse von starkem, eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (Cinnamol, vergl. S. 344), Zimmtsäure-Zimmtäther, vergl. S. 342 (Styracin), freie Zimmtsäure und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

Storax.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae.*)

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden *Copaifera*arten. Er stellt ein dem Terpentin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem, kratzendem Geschmack dar, und ist ein Gemenge eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist, und sauren Charakter besitzt: Copaivasäure: $C_{40}H_{30}O_4$. Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser, und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës.*)

Wird auf Sumatra, Borneo und Siam aus *Styrax Benzoïn* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen, und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weissliche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 315), zuweilen auch freie Zimmtsäure und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta- und Gammaharz).

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell.

Gummilack.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *Indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack, und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig-

und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, und durch Chlor wird er gebleicht (gebleichter Schellack). Der Gummilack ist ein Gemenge mehrerer Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegellackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Feines Siegellack wird aus bestem Schellack, Terpentin, Perubalsam und einer anorganischen Farbe (Zinnober für Roth) bereitet.

Harz von Ficus rubiginosa.

Sycocerylalkohol.

Dieses Harz, die Ausschwitzung eines australischen Baumes: *Ficus rubiginosa*, enthält den Essigsäureäther eines dem Benzylalkohol isomeren Alkohols: des Sycocerylalkohols: $C_{36}H_{30}O_2$, ausserdem ein amorphes Harz: das Sycoretin. Beide Bestandtheile lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen.

Der Sycocerylalkohol ist ein krystallinischer, asbestähnlicher Körper; auch das essigsaure Sycoceryl, welches in dem Harze vorkommt, ist krystallisirbar. Beide sind noch nicht genügend studirt, um sie ins System einreihen zu können.

Copal.

Copal.

Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen *Hymenäa*-arten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muschligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf, und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

Dammaraharz.

Dammaraharz.

Stammt von *Dammara Australis*, einer *Conifere* Neu-Seelands, und *Dammara Orientalis*. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch, und beim Schmelzen terpentinartigem Geruch. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure, weisse krystallinische Körner, und das darin unlösliche Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Olibanum. **Olibanum** (Weihrauch), von *Boswellia serrata* und *floribunda*, Bäumen Ostindiens und Abyssiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend.

Sandarac. **Sandarac**, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen.

Elemi. **Elemiharz**, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Geschmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime. **Animeharz**, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

Guajakharz.

Guajakharz. Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume, und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen oder in rundlichen, tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es hat einen schwachen, aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung, die Guajaktinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektricität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m., blau.

Guajacylsäuren. Guajakharzsäure. Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirbare **Guajacylsäure**: $C_{12}H_8O_6$, und die ebenfalls krystallisirbare **Guajakharzsäure**: $C_{40}H_{26}O_8$, aufgefunden. Letztere Säure giebt bei vorsichtiger Destillation **Guajacol** und **Pyroguajacin**, und beim Schmelzen mit Aetzkali **Protocatechusäure**.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser:

Guajacen. **Guajacen**: $C_{10}H_8O_2$, ein bei 118° C. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem, betäubendem Geruch.

Guajacol. **Guajacol**, Guajacylige Säure: $C_{14}H_8O_4$, farbloses, bei 205° C. siedendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen zu an der Luft leicht veränderlichen Verbindungen.

Homoguajacol. **Homoguajacol. Homoguajacylige Säure**: $C_{16}H_{10}O_4$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,089 specif. Gewicht und bei 219° C. siedend, von angenehmem Geruch. In den Löslichkeitsverhältnissen der obigen Verbindung entsprechend. Mit Kali verbindet sich das Homoguajacol in zwei Verhältnissen, welche einem neutralen und sauren Salze entsprechen. Das sogenannte neutrale Salz hat die Formel: $C_{18}H_9KO_4$. Beide Verbindungen sind krystallisirbar. Das Homoguajacol ist ein Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots.

Pyroguajacin: $C_{38}H_{22}O_6$. Der Benzoësäure ähnliche, irisirende, in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, und durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Jalappenharz.

Jalappenharz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus Schiedeanus* und *Convolvulus Orizabensis*. Beide enthalten S. 631 u. 632 näher beschriebene Glucoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Scammonium.

Scammonium.

Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze sein. Doch ist seine Abstammung noch nicht sichergestellt. Es ist dem Jalappenharze in seinem Aeusseren und seinem allgemeinen chemischen Verhalten sehr ähnlich, und ist, wie letzteres, ein Glucosid. Bei Behandlung mit Säuren oder Barytwasser spaltet es sich in Scammonolsäure und Traubenzucker. Die Spaltungsproducte des Scammoniumharzes sind wahrscheinlich identisch mit denen des Jalappenharzes.

Das Scammonium wirkt stark purgirend.

Erwähnenswerth sind ferner:

Xanthorrhöaharz.

Xanthorrhöaharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenylsäure, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trocknen Destiliation liefert es Phenylalkohol.

Drachenblut.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palmblätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure, und giebt bei der Destillation Toluol. Findet als Färbematerial Anwendung.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae.*)

Asa foetida.

Asa foetida.

Dieses von *Narthex Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe, unregelmässige, röthliche Massen von widrigem, lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, nicht näher studirtes Harz und Gummi. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi Ammoniacum.

Gummi-Resina Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack.

nmi phor-m.

Gummi-Resina Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

mmi banum.

Gummi-Resina Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer im Orient gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch.

mmi ttae.

Gummi-Resina Guttae, von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe, glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben, und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig).

mmi rrhae.

Gummi-Resina Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel.

Auch das Scammonium kann als Milchsaft hierher gezählt werden.

An die Schleimharze schliessen sich noch folgende Stoffe an:

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum.*

utschuk.

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica*, und gewisser *Urceola*- und *Artocarpus*arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft, und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen, und diese dann in der Sonne oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos, und wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 bis 0,96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen, und der trocknen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, ein Camphen). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Elektricität ist, und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt.

In Wasser ist das Kautschuk vollkommen unlöslich, und ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf, und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird

es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel $C_8 H_7$ entsprechen. Man erhält das Kautschuk rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Vulkanisirtes Kautschuk.

Unter vulkanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit geschmolzenem Schwefel, oder auch wohl mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 10 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität, und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Anwendungen des Kautschuks.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Kathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit $2^1/_2$ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Gutta-Percha.

Gutta-Percha.

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes, der *Isonandra Percha*, aus der Familie der *Sapoteen*, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Sie besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk, und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Sie wird von Flusssäure nicht angegriffen, und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässeriger Flusssäure angewendet. Sie enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares, und kommt in ihrer Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trocknen Destillation giebt sie ähnliche Producte wie dieses. Die Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren, und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zum Abformen von Holzschnitten.

IV. Fossile Harze.

Bernstein, *Succinum*.

Bernstein.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten, und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült, und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmack- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1,065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen dagegen theilweise löslich. Wird er aber geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trocknen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl: *Oleum Succini* (officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehmem, brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, giebt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernstein, und wie es scheint auch Camphor (Japancamphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

Oleum Succini.

Anwendung.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (wenig mehr) und zu Firnissen.

Asphalt und Bitumen.

Asphalt und Bitumen.

Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe bald fester, bald theerartig zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, die beim Erwärmen leicht schmelzen, in Alkohol nur zum Theil auflöslich sind, und angezündet mit leuchtender russender Flamme brennen. Sie bestehen wie die gewöhnlichen Harze aus Gemengen verschiedener Harze und ätherischer Oele. Sie sind im Mineralreiche sehr verbreitet, und finden sich vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, auf Seen und dergl.

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenpech), wohl das Harz des Steinöls, bildet pechschwarze, fettglänzende, derbe Massen von muschligem Bruch, die bei der Hitze des kochenden Wassers schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch zeigen. In Terpentin- und Steinöl ist er leicht löslich. Bei der trocknen Destillation giebt

er wie alle in diese Classe gehörigen Körper flüchtige Oele (theils nach der Formel $C_6 H_5$, theils nach jener der Camphene zusammengesetzt).

Er findet sich zuweilen auf Seen, auf dem Todten Meere schwimmend, auf dem Erdpechsee auf Trinidad, im Steinsalz in der Nähe des Caspischen Meeres, hauptsächlich verbreitet aber in der Nähe von Kohlenlagern.

Asphaltmastix. Der sogenannte Asphaltmastix, der in der Technik angewandt wird (zur Pflasterung, zu wasserdichten Ueberzügen oder Bodenlagen, um die Feuchtigkeit von Gebäuden abzuhalten), wird durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Asphalt mit dem sogenannten Mineraltheer: einer an ätherischem Oel reicheren Asphaltsorte, bereitet.

Durch Erhitzen des in Gasfabriken abfallenden Theers bis zur Verflüchtigung der sogenannten Brandöle, flüchtiger Oele, erhält man den künstlichen Asphalt.

Andere, in Torflagern, Lagern von bituminösem Thonschiefer, Steinkohlenlagern, in fossilem Holze vorkommende, zum Theil krystallisirbare fossile Harze sind:

Ozokerit. Ozokerit. Findet sich in 80 bis 100 Pfund schweren Massen in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w. Gewöhnlich braun gefärbt, und von theilweise faseriger Textur. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2 H_2$. Aehnliche Harze sind der Scleretinit und Middletonit in Steinkohlenlagern.

Scheererit. Scheererit. In einem Braunkohlenlager bei Zürich aufgefunden. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei 114° C. schmelzende, in Aether lösliche Krystallblättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_2 H_2$.

Fichtelit. Fichtelit. In fossilem Fichtenholz (*Pinus sylvestris*) bei Redwitz im Fichtelgebirge. Prismatische, perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei 46° C. schmelzen. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8 H_7$. In Aether löslich.

Hartit. Hartit. In fossilem Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich. Klinorhombische, tafelartige Krystalle von Wachsglanz, bei 74° C. schmelzend, und in Aether löslich. Seine Zusammensetzung soll der Formel $C_6 H_5$ entsprechen.

Idrialit. Idrialit. Kommt mit Zinnober gemengt in den Schiefern vor, aus denen in Idria das Quecksilber gewonnen wird. Derbe Massen von starkem Glanze. Terpentinöl zieht daraus eine krystallisirbare Substanz aus. Man hat sie Idrialin genannt. Beim Erhitzen schmelzend, und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend. Löst sich am besten in Terpentinöl auf. Ihre Zusammensetzung soll der Formel $C_{80} H_{28} O_2$ entsprechen.

Xyloretin. Xyloretin. Krystallisirbares fossiles Harz, aus fossilem Fichtenholze in Mooren von Holtegaard in Dänemark. Seine Formel ist $C_{40} H_{34} O_4$.

Krantzit u. a. m.

Den Harzen sich anschliessende Verbindungen.

Cholesterin.

$C_{52} H_{44} O_2$

Cholesterin. Dieser früher auch Gallenfett genannte Körper ist zunächst ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen, und der in den Gallen-

gängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine; es findet sich aber ausserdem im thierischen Organismus noch sehr verbreitet, so im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, und den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose. Das Cholesterin ist aber keineswegs, wie man bis vor Kurzem meinte, in seinem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt, sondern es ist auch, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Namentlich findet es sich in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten sowie im Olivenöl.

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Unter dem Microskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden, und liefert bei der trocknen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Seine Auflösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von 2 HO.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einatomiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 2 Aeq. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

Aether des Cholesterins.

$\left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_{36}H_{35}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Stearinsäure-Cholesterinäther

$\left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Buttersäure-Cholesterinäther

$\left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Essigsäure-Cholesterinäther

$\left.\begin{matrix} C_{52}H_{43} \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Benzoësäure-Cholesterinäther

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200°C. durch mehrere Stunden. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:

$$C_{52}H_{44}O_2 + \text{Säure} - 2HO$$

Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, und nahezu unlöslich in kaltem.

In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wachsarten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen

mit kaustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Auch ein Natriumcholesterylat: $\left.\begin{matrix}C_{52}\overset{\prime}{H}_{43}\\ Na\end{matrix}\right\}O_2$ ist dargestellt. Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 150° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Chloroform löslich, und wird von wässerigem Weingeist sehr rasch zersetzt.

Endlich ist auch durch Behandlung von Cholesterin mit Phosphorchlorid Cholesterylchlorür: $\left.\begin{matrix}C_{52}\overset{\prime}{H}_{43}\\ Cl\end{matrix}\right\}$ dargestellt Es stellt nadelförmige Krystalle dar.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{52}H_{42}$ zerlegt, welche man Cholesteriline genannt hat. Dieselben sind fest, krystallisirbar oder harzartig amorph. Ihre Schmelzpunkte sind verschieden. Betrachtet man das Cholesterin als einen einatomigen Alkohol und giebt ihm demgemäss die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_{52}\overset{\prime}{H}_{43}\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ so ist der Kohlenwasserstoff $C_{52}H_{42}$ ein Analogon des ölbildenden Gases, und seine Bildung dem des ölbildenden Gases entsprechend.

Cholesteriline.

Chlor giebt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel $C_{52}\overset{\frown}{H_{37}\,.\,Cl_7}O_2$ zusammengesetzt. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $C_{16}H_{10}O_{10}$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird und dort beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Cholesterinsäure.

Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Darstellung.

Ambraïn.

Diese dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz ist ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein pathologisches, den Darm- oder Gallensteinen analoges Product der Pottwale, zuweilen im Darmcanal dieser Thiere angetroffen, oder auf dem Meere schwimmend. Das Ambraïn erhält man aus der Ambra in ganz derselben Weise wie das Cholesterin aus den Gallensteinen, nämlich durch Auskochen mit Alkohol.

Ambraïn.

Das Ambraïn krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, schmilzt schon bei 35° C. (?) und ist unverändert sublimirbar. In Wasser ist es unlöslich, löslich in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige Säure: die Ambrafettsäure, wahrscheinlich eine Nitrosäure, verwandelt.

Die Zusammensetzung des Ambraïns nähert sich der des Cholesterins, noch mehr aber der des Stearinsäure-Cholesterinäthers; es ist sehr möglich, dass es ein Aether des Cholesterins ist.

Castorin.

Diese noch sehr wenig gekannte Verbindung ist im *Castoreum* oder Bibergeil enthalten, einer eigenthümlichen, stark riechenden, weichen Substanz, welche in Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (*Castor Fiber*) liegen.

Castorin.

Das Castorin krystallisirt in feinen Nadeln, und riecht schwach nach Castoreum. Es schmilzt in kochendem Wasser, und verflüchtigt sich, wenn es mit Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In absolutem Alkohol und Aether ist das Castorin löslich. Es ist entzündlich und brennt mit Flamme. Salpetersäure soll daraus eine Nitrosäure erzeugen.

Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Achte Gruppe.

Alkaloïde und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile Seite 77 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Interesse beanspruchen, bei den betreffenden Radicalen eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicale hervorzuheben.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen, und Alkaloïde genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch nicht gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimittel sind, so zwar dass die Wirkung zahlreicher als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloïden bedingt erscheint.

Allgemeine Charaktere der Alkaloïde.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lackmuspapier, und bräunen Curcuma, und haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich, und werden durch Gerbstoffe, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff,

Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoffhaltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt, und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkaloïde, von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere cicularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solaneae*, *Cinchonaceae* und *Apocyneae*, in welchen eine besondere Neigung zur Erzeugung von Alkaloïden sich zu erkennen giebt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei, und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlensaures Kali, durch Kalk oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

a. Eigentliche Alkaloïde.

I. Flüchtige Alkaloïde.

Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher:

Coniin	$C_{16}H_{15}N$
Nicotin	$C_{20}H_{14}N_2$
Sparteïn	$C_{30}H_{26}N_2$

Coniin.

$C_{16}H_{15}N$

Eigenschaften.

Farbloses, öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend, und ist ein sehr heftiges Gift. Bei 212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich, und zwar noch leichter in kaltem als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, und neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfliesslich.

Coniin-Platinchlorid.

Coniin-Platinchlorid: $C_{16}H_{15}N, HCl . PtCl_2$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind.

Behandelt man Coniin mit Aethyljodür im zugeschmolzenen Glasrohr, so erhält man:

Aethylconiin.

Aethylconiin: $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_{16}H_{14}} \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$. Behandelt man Aethylconiin nochmals mit Jodäthyl, so geht es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase über, welche mit Silberoxyd behandelt, ein

Diäthylconium oxydhydrat.

Diäthylconiumoxydhydrat: $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_{16}H_{14}} \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ liefert.

Methylconiin und Methyläthylconiumoxydhydrat.

Eine substituirte Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels, und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Endlich kann man aus dem Coniin, allerdings auf einem Umwege, einen flüssigen Kohlenwasserstoff: das Conylen, $C_{16}H_{14}$, erhalten, welcher sich wie ein zweiatomiges Radical verhält und sich namentlich mit 2 Aeq. Brom verbindet, und welcher wahrscheinlich das im Coniin enthaltene Radical ist.

Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_{16}H_{14}} \\ H \end{matrix}\right\} N$ zukommt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, und bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst, und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge.

Conhydrin.

Conhydrin: $C_{16}H_{17}NO_2$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100° C. vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark

alkalisch, und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von 2 H O in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin.

Nicotin.

$$C_{20}H_{14}N_2$$

Eigenschaften.

Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch, und ist **höchst giftig**. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrome unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-Platinchlorid.

Nicotin-Platinchlorid: $C_{20}H_{14}N_2, 2HCl.2PtCl$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethylnicotinoxydhydrat.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase des Typus Ammoniak: secundäre Form, betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodür einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotinoxydhydrat, über. Seine rationelle Formel dürfte daher sein:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_{10}H_7}\\ \overset{III}{C_{10}H_7}\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } \overset{VI}{C_{20}H_{14}}\}N_2.$$

Vorkommen.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Nicotins im Taback scheint zwischen 2 bis 7 Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabackssorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin, und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt, und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab, und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Sparteïn.

$$C_{30}H_{26}N_2$$

Eigenschaften.

Frisch destillirt ist das Sparteïn ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert, und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift

zu sein, reagirt alkalisch, und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Sparteïn wenig löslich, und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteïnsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz: $C_{30}H_{26}N_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 4$ aq., krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Auch ein Chlorzink- und ein Jodzinkdoppelsalz sind dargestellt.

Behandelt man das Sparteïn mit Aethyljodür, so erhält man das Jodür eines äthylirten Diammoniums von der Formel $[C_{30}H_{27}(C_4H_5)N_2]J_2$, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd das Oxydhydrat dieses Diammoniums: $C_{30}H_{27}(C_4H_5)N_2O_2$, 2 HO, liefert.

Lässt man auf dieses Oxydhydrat abermals Jodäthyl und Alkohol einwirken, so erhält man das Jodür eines zweifach äthylirten Diammoniums, welches mit Silberoxyd

Diäthyldispartoniummonoxydhydrat $\left.\begin{matrix}C_{30}H_{26}(C_4H_5)_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

giebt.

Das Sparteïn ist demnach eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr.

Seine rationelle Formel kann daher nur sein: $\left.\overset{VI}{C_{30}}H_{26}\right\}N_2$, d. h. es enthält ein sechsatomiges Radical.

Vorkommen und Darstellung. Das Sparteïn wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen, und daraus dargestellt, indem man das wässerige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt, und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt.

ibin. Ein aus der Rinde von *Cerariba rubrica*, eines in den Urwäldern des östlichen Brasiliens wachsenden Baumes, dargestelltes Alkaloïd, Aribin, zählt ebenfalls zu den sauerstofffreien und flüchtigen, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar. Eine genauere Untersuchung desselben fehlt bislang.

II. Nichtflüchtige Alkaloïde.

[...]cht- [...]chtige [...]kaloïde. Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol.

Alkaloïde des Opiums.

[...]kaloïde [...]iums. Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsafte,

einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren bisher folgende Alkaloïde nachgewiesen:

Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6$
Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$
Thebaïn	$C_{38}H_{21}NO_6$
Papaverin	$C_{40}H_{21}NO_8$
Narcotin	$C_{44}H_{23}NO_{14}$
Narceïn	$C_{46}H_{29}NO_{18}$

Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwickelungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloïde entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloïde näher besprechen.

Morphin.

Syn. Morphium, Morphina.

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2\ aq.$$

Eigenschaften.

Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloïde, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist, und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter, und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers, und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich, in Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch, und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges, tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf 100°C. erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blauviolett (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsaures Natron. Eisenchlorid bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorübergehende, dunkel violettrothe Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich **Methylamin.**

Morphinsalze.

Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen, und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen, werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet, und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures Morphin.

Salzsaures Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6, HCl + 6aq.$ Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $C_{34}H_{19}NO_6, HCl . PtCl_2$.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morphium hydrochloricum*, oder *Morphina hydrochlorica* bezeichnet.

Essigsaures und Schwefelsaures Morphin.

Essigsaures Morphin, das unter dem Namen *Morphium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Aeq. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodür einer Ammoniumbase: $C_{38}H_{24}NO_6, J$.

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird, und setzt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Codeïn.

$$C_{36}H_{21}NO_6 + 2 aq.$$

Eigenschaften.

Das Codeïn, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, ist, wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt.

Das Codeïn krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 2 Aeq. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloïden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei 150° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch, und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codeïn mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codeïn wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codeïn durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codeïn aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt. Darstellung.

Auch das Codeïn scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

Narcotin.

$$C_{44}H_{23}NO_{14}$$

Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Bei 170° C. schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Das Narcotin ist eine nur schwache Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt. Auch mit gewissen Metalloxyden verbindet sich das Narcotin, verhält sich daher gewissermaassen wie ein Amid. Eigenschaften.

Darstellung. Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück, und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlensaures Natron aus. Darstellung.

Zersetzungsproducte des Narcotins. Das Narcotin giebt einige theoretisch sehr interessante Zersetzungsproducte. Behandelt man es mit Oxydationsmitteln, so spaltet es sich unter Sauerstoffaufnahme in eine starke Salzbasis: Cotarnin, und in Opiansäure: Zersetzungsproducte.

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{44}H_{23}NO_{14}} + 2\,O = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{24}H_{13}NO_{6}} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{20}H_{10}O_{10}}$$

Cotarnin: $C_{24}H_{13}NO_{6}$, ist eine starke, in farblosen Prismen krystallisirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist, und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure, $C_{22}H_{12}O_{10}$, die wahrscheinlich zweibasisch ist, und in salpetersaures Methylamin über. Cotarnin.

Opiansäure: $C_{20}H_{10}O_{10}$. Farblose, kleine prismatische Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Die Opiansäure schmilzt beim Erwärmen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze, die 1 Aeq. Metall enthalten. Sie ist sonach einbasisch. Beim Opiansäure.

Erhitzen mit Kalilauge spaltet sich die Opiansäure in **Meconin** und eine andere Säure, die **Hemipinsäure**:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{2\,(C_{20}H_{10}O_{10})} = \underset{\text{Meconin}}{C_{20}H_{10}O_8} + \underset{\text{Hemipinsäure}}{C_{20}H_{10}O_{12}}$$

Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert die Opiansäure ebenfalls Hemipinsäure.

Behandelt man die Opiansäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so verwandelt sie sich ebenfalls in Meconin:

$$\underset{\text{Opiansäure}}{C_{20}H_{10}O_{10}} + 2\,H = \underset{\text{Meconin}}{C_{20}H_{10}O_8} + 2\,HO$$

conin. **Meconin**: $C_{20}H_{10}O_8$, stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, die bei 110° C. schmelzen. Es ist ein indifferenter Körper, und wird mit Schwefelsäure erwärmt purpurfarben gelöst. Es findet sich fertig gebildet im Opium.

mipinre. **Hemipinsäure**: $C_{20}H_{10}O_{12}$. Diese Säure krystallisirt in grossen geschobenen vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer, und ist sublimirbar. Sie ist schwer löslich, und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Salzen: neutralen mit 2 Aeq. und sauren mit 1 Aeq. Metall. Sie ist sonach zweibasisch. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Hemipinsäure in eine neue **Hypogallussäure** genannte Säure: $C_{14}H_6O_8$, während gleichzeitig Jodmethyl entsteht. Die Hypogallussäure bildet kleine, nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Lösungen reduciren aus Silberlösung metallisches Silber und geben mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung.

Beim Erhitzen mit Kalikalk entwickelt das Narcotin Trimethylamin.

Von den übrigen Alkaloïden des Opiums ist zu bemerken, dass sie weniger genau studirt sind als die obigen, und auch kein praktisches Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen Charaktere angeben:

ebaïn. **Thebaïn**: $C_{38}H_{21}NO_6$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack, und wenig löslich in Wasser.

rceïn. **Narceïn**: $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Farblose, kleine Prismen von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Schon in kochendem Wasser schmelzbar.

paverin. **Papaverin**: $C_{40}H_{21}NO_8$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen; giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig.

Alkaloïde der Cinchoneen.

kaloïde r Cinoneen. In den Rinden verschiedener Cinchonaarten, die unter der generellen Bezeichnung **Chinarinden** in den Handel gebracht werden, und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chinagerb-

säure, Chinaroth, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alkaloïde vor, nämlich:

Chinin	$C_{40}H_{24}N_2O_4$
Cinchonin	$C_{40}H_{24}N_2O_2$
Chinidin	$C_{40}H_{24}N_2O_4$
Cinchonidin	$C_{40}H_{24}N_2O_2$
Aricin	$C_{46}H_{26}N_2O_8$

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloïde scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

Chinin.

Syn. Chininum, Chinina.

$C_{40}H_{24}N_2O_4$

Eigenschaften.

Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 6 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist das Chinin sehr wenig löslich, auch in kochendem ist es ziemlich schwierig löslich, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab.

Ist ein sehr wichtiges, durch kein anderes zu ersetzendes Fiebermittel.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch, und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse bei etwa 120° C., in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Das Chinin und namentlich seine Salze gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebervertreibend, und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er giebt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an, und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chininsalze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter, und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser

ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

ction Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser, und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

wefel- res nin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales: $2(C_{40}H_{24}N_2O_4) . S_2O_6, 2\,HO + 14\,aq.$ Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Schwefelsaures Chinin, saures: $C_{40}H_{24}N_2O_4, S_2O_6, 2\,HO$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich, und seine Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

saures nin.

Salzsaures Chinin, neutrales: $C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl$, krystallisirt in seideglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

wefel- res chinin.

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{40}H_{24}N_2O_4, J_2 . S_2O_6, 2\,HO + 10\,aq.$, aus. Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so auf einander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

stellung.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königschinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya*, enthalten, und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlensaures Natron oder Magnesia die Basen ausfällt, und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlensaures Natron fällt, und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige stark alkalische Ammoniumbasen.

noïdin.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bittern Niederschlag erhält. Das Chinoïdin enthält häufig Chinidin und Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe.

Cinchonin.

$C_{40}H_{24}N_2O_2$

Eigenschaften.

Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei 165°C. schmilzt das Cinchonin, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebervertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

Darstellung.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinarinden (*China Loxa*, *China Huanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Mit Chlor und Brom giebt es mehrere Substitutionsderivate.

Behandelt man Dibromcinchonin: $C_{40}H_{22}Br_2N_2O_2$, mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: das Oxycinchonin.

Oxycinchonin.

Chinidin.

$C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4\ aq.$

Eigenschaften.

Diese dem Chinin isomere Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommenden Chinoïdinsorten.

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts.

Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird aus dem Chinoïdin im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

Cinchonidin.

$C_{40}H_{24}N_2O_2$

Cinchonidin.

Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: der *China Bogota* und der *China Maracaibo*, vor.

Wasserfreie, grosse glasglänzende Krystalle, die bei 175° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen.

Die Darstellung des Cinchonidins entspricht der des Chinins.

Aricin.

$C_{46}H_{26}N_2O_8$?

Eigenschaften.

Diese Base kommt in der *Cusco-* und *Juën-China* vor und krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

Alkaloïde der Strychneen.

Alkaloïde der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*arten (Familie *Apocyneae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloïde enthalten, nämlich:

Strychnin $C_{42}H_{22}N_2O_4$
Brucin $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

Strychnin.

Strychninum, Strychnina.

$C_{42}H_{22}N_2O_4$

Vorkommen.

Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica*, oder Krähenaugen enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Strychnos Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusboh-

nen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten, und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Das Strychnin ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, und wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Eigenschaften.

Sehr giftig, und ruft Tetanus hervor.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftigen Wirkungen nicht nachstehen. Schwefelcyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Strychninsalze.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, NO_5, HO$. Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach, und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Salpetersaures Strychnin.

Schwefelsaures Strychnin: $2(C_{42}H_{22}N_2O_4), S_2O_6, 2HO + 14$ aq., stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Schwefelsaures Strychnin.

Salzsaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + 3$ aq. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl . PtCl_2$.

Salzsaures Strychnin.

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Essigsaures Strychnin.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violettroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Erkennung des Strychnins.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine tertiäre Diaminbase.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Darstellung.

Brucin.

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 8\ aq.$$

Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, und nach Einigen ohne Strychnin in der **falschen Angusturarinde.**

gen-
aften.

Das Brucin krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemengt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetrig-Säure-Methyläther, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{40}H_{22}(NO_4)_2O_{16}$: **Cacotelin**, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin **Methylalkohol.**

kennung
Bru-
im
ychnin.

cotelin.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Das Brucin ist eine tertiäre Diaminbase und enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Behandelt man es mit Aethyljodür, so verwandelt es sich in die Jodverbindung eines Diammoniums, welche durch Kali nicht zersetzt wird, aber mit Silberoxyd behandelt das Oxydhydrat dieses Diammoniums: $C_{50}H_{32}N_2O_{10}$, 2 HO liefert.

Mit Aethylenbromür vereinigt sich das Brucin ebenfalls zu dem Bromür eines Diammoniums.

rstel-
g.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure, und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

Alkaloïde der Harmalasamen.

In den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, sind zwei Alkaloïde enthalten:

Harmalin $C_{26}H_{14}N_2O_2$
Harmin $C_{26}H_{12}N_2O_2$

Harmalin.

$C_{26}H_{14}N_2O_2$

Perlmutterglänzende, farblose Krystallschuppen, allmählich sich röthlich oder bräunlich färbend. Wenig löslich in Aether und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich dann.

Harmalin.

Bildet mit 1 Aeq. Säure krystallisirbare Salze.

Behandelt man das Harmalin mit Cyanwasserstoffsäure, so geht es in eine neue Base:

Hydrocyanharmalin, $C_{28}H_{15}N_3O_2$, über, welche mit Säuren ebenfalls krystallisirbare Salze liefert.

Hydrocyanharmalin.

Bei der Behandlung des Harmalins mit Salpetersäure bildet sich eine Nitroverbindung: das Nitroharmalin, $C_{26}H_{13}(NO_4)N_2O_2$. Durch andere Oxydationsmittel wird das Harmalin in einen rothen Farbstoff: das Harmalaroth, verwandelt.

Harmalaroth.

Durch Kochen mit einer Mischung von Salzsäure, Weinsäure und etwas Salpetersäure wird das Harmalin in Harmin verwandelt.

Harmin.

$C_{26}H_{12}N_2O_2$

Farblose, glänzende, rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Harmin.

Das Harmin ist eine schwächere Base wie das Harmalin, bildet aber mit 1 Aeq. Säure schwer lösliche, krystallinische Salze.

Darstellung. Man erhält Harmalin und Harmin aus den Harmalasamen, indem man dieselben mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure auszieht, und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch die Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Dieselben werden in Wasser gelöst und nach der Entfärbung mit Thierkohle durch wenig Ammoniak zuerst das Harmin, und durch überschüssiges Ammoniak das Harmalin gefällt.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher:

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Veratrin:	$C_{64}H_{52}N_2O_{16}$
Jervin:	$C_{60}H_{46}N_2O_6$
Delphinin:	$C_{54}H_{32}N_2O_4$
Colchicin	?
Aconitin	?

Der Name dieser Alkaloïde deutet vielfach schon ihr Vorkommen an.

Wir handeln nur das Veratrin ausführlicher ab:

Veratrin.

$C_{64}H_{52}N_2O_{16}$

Dieses Alkaloïd kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor.

gen- iaften.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig, und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth, und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

rvin.

Neben dem Veratrin findet sich in *Veratrum album* das Jervin: $C_{60}H_{46}N_2O_6 + 4$ aq. Es krystallisirt in farblosen Prismen, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich sind. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloïde.

Atropin.

Atropinum, Atropina.

$C_{34}H_{23}NO_6$

gen- iaften.

Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf, und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Mit Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet sich das Atropin in Atropasäure: $C_{18}H_8O_4$, und in eine neue Base: Tropin, nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Atropin}}{C_{34}H_{23}NO_6} + 2HO = \underset{\text{Atropasäure}}{C_{18}H_8O_4} + \underset{\text{Tropin}}{C_{16}H_{17}NO_4}$$

ropa- ire d opin.

Die Atropasäure ist der Zimmtsäure isomer, krystallisirbar und der Benzoësäure ähnlich.

Das Tropin bildet gut charakterisirte, krystallisirbare Salze, ist aber im isolirten Zustande noch nicht rein erhalten.

Das Atropin ist ein heftiges Gift, und bewirkt in kleinster Menge schon Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird.

Die Salze des Atropins sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Sie wirken so wie das reine Atropin.

Das Atropin ist ein mehrfach angewandtes Arzneimittel.

Darstellung. Darstellung. Sie ist eine ähnliche wie die der übrigen nichtflüchtigen Alkaloïde. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf, und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohlensaures Kali, und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

Cocaïn.

$C_{32}H_{20}NO_8$

Diese Base ist in der *Coca*, den in Südamerika von den Indianern als Genussmittel benutzten Blättern von *Erythroxylon*arten enthalten, jedoch nur in geringer Menge.

Eigenschaften. Das Cocaïn krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, schmeckt bitter, schmilzt bei 98° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Erhitzt man das Cocaïn mit Salzsäure, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. HO in Benzoësäure und eine neue Base: Ekgonin, $C_{18}H_{16}NO_6$:

$$\underset{\text{Cocaïn}}{C_{32}H_{20}NO_8} + 2\,HO = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Ekgonin}}{C_{18}H_{16}NO_6}$$

Die Base ist in Wasser löslich, aber noch wenig gekannt.

Die Salze des Cocaïns, welches die Säuren vollständig neutralisirt, haben geringe Neigung zur Krystallisation.

Darstellung. Darstellung. Man erschöpft die Cocablätter mit Regenwasser, fällt den Auszug mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch schwefelsaures Natron, concentrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, welcher das Cocaïn aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Berberin.

$C_{40}H_{17}NO_8$

Berberin. Dieses schwache Alkaloïd ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), in *Coscinium fenestratum* und

in vielen anderen zu den *Anonaceen*, *Ranunclaceen* und *Menispermeen* zählenden Pflanzen, namentlich ostindischer, chinesischer oder auch wohl südamerikanischer Heimath enthalten.

Es krystallisirt mit 12 Aeq. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei 120° C., und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser, und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Berberin unter Aufnahme von 2 Aeq. H in eine stärkere, farblose, krystallisirbare Base über: das Hydroberberin: $C_{40}H_{21}NO_6$, welches in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel $C_{16}H_8O_8$ hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (verg. S. 643) homolog.

Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser; Aufnehmen des Rückstandes der wässerigen Lösung in Weingeist, und Verdunsten zur Krystallisation.

Piperin.

$$C_{34}H_{19}NO_6$$

Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum et P. longum*, enthalten.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt neutral, und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin, $C_{10}H_{11}N$, und im Rückstand bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure.

Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. HO in Piperinsäure und Piperidin:

$$\underbrace{C_{34}H_{19}NO_6}_{\text{Piperin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{24}H_{10}O_8}_{\text{Piperinsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{11}N}_{\text{Piperidin}}$$

Die Piperinsäure: $C_{24}H_{10}O_8$, ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether. Sie ist einbasisch und liefert meist schwer lösliche Salze.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Protocatechusäure (vergl. S. 643), Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie unter Aufnahme von 2 Aeq. H in Hydropiperinsäure: $C_{24}H_{12}O_8$, über, die farblose, bei 63° C. schmelzende Krystalle darstellt und mit 1 Aeq. Metall Salze bildet.

Hydropiperinsäure.

Das Piperidin: $C_{10}H_{11}N$, welches auch direct aus den Senfsamen durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei 106° C. siedet.

Piperidin.

Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 Aeq. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoff, wie sein Verhalten zu Aethyljodür ergiebt. Es bildet sich nämlich die flüchtige Base Aethylpiperidin: $C_{10}H_{10}(C_4H_5)N$, welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl in die nicht flüchtige Jodverbindung des Diäthylpiperidinammoniums: $C_{18}H_{20}NJ$, übergeführt wird.

Behandelt man Piperidin mit salpetriger Säure, so werden die Elemente des Stickoxyds aufgenommen. Wasser wird ausgeschieden, und es entsteht ein unangenehm aromatisch riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich löslich, und von neutraler Reaction ist: Nitroxylpiperidin, $C_{10}H_{10}N_2O_2$. Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2(C_{10}H_{11}N) + N_2O_6 = 2(C_{10}H_{10}N_2O_2) + 2HO$$

und man kann annehmen, dass das Nitroxylpiperidin Piperidin ist, in welchem der vertretbare typische Wasserstoff durch NO_2 ersetzt ist, demnach:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}\overset{\shortparallel}{H}_{10} \\ NO_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Nitroxylpiperidin wieder in Piperidin über, indem Ammoniak und Wasser austreten. Auch durch Salzsäure erfolgt diese Zurückverwandlung. Der vertretbare Wasserstoff des Piperidins kann auch durch Säureradicale, z. B. durch Benzoyl, ersetzt werden (Benzoylpiperidin).

Man erhält das Piperin durch Auskochen der *Piper*arten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk, und abermaliges Auflösen in Weingeist.

Es sind noch viele andere Alkaloïde aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt, und namentlich ihre Alkaloïd-Natur mehrfach noch zweifelhaft.

b. Pyridin- und Chinolinbasen.

Pyridinbasen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale.*

Pyridinbasen.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung

vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergiebt:

		Anilinreihe.
Pyridin	$C_{10}H_5N$	unbekannt
Picolin	$C_{12}H_7N$	Anilin
Lutidin	$C_{14}H_9N$	Toluidin
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	Xylidin
Parvolin	$C_{18}H_{13}N$	Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht, und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser, und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin: $C_{10}H_5N$.

Pyridin.

Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei 118,5° C. siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Mit Bromäthylen vereinigt es sich zu einer krystallisirten Verbindung: $\overset{\prime\prime}{C_4}H_4\left\{\begin{matrix}(\overset{\prime\prime\prime}{C_{10}}H_5)N\\(\overset{\prime\prime\prime}{C_{10}}H_5)N\end{matrix}\right\}Br_2$, Aethylendipyridyldiammoniumjodür, und es kommt demnach dem Pyridin die rationelle Formel $\overset{\prime\prime\prime}{C_{10}}H_5\}N$ zu.

Picolin: $C_{12}H_7N$.

Picolin.

Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 135° C. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin.

Lutidin: $C_{14}H_9N$.

Lutidin.

Bei 154° C. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, aromatisch riechend, und mit Säuren leicht lösliche Salze bildend.

Collidin: $C_{16}H_{11}N$.

Farbloses, bei 179° C. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, und mit Säuren zerfliessliche Salze bildend. Collidin.

Parvolin: $C_{18}H_{13}N$.

Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergehenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten. Parvolin.

Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten, und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über 200° C. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich: Chinolinbasen.

Leucolin: $C_{18}H_7N$.

Bei 216° bis 221° C. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1,085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei 260° C. destillirt Leucolin.

Lepidin: $C_{20}H_9N$,

und bei 268° C.

Cryptidin: $C_{22}H_{11}N$.

Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften.

Neunte Gruppe.

Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die zum grossen Theile bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden, und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren.

Sie verbinden sich nämlich meistentheils ebensowohl mit **Säuren**, **wie** mit Basen, und einige davon auch mit Salzen. Bei einigen **ist der basische** Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen **organischen** Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der **Fall, und verhalten** sich dieselben eher wie schwache Säuren.

Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich **Amide und Amidosäuren unbekannter Radicale.**

Wir zählen hierher folgende Verbindungen:

a. Amidartige Stoffe, in welchen man die Radicale Cyan und Carbonyl, Glycolyl oder Lactyl annehmen kann:

Glycocyamin.

$$C_6 H_7 N_3 O_4$$

ycocy-
in.

Kleine weisse Krystalle, löslich in Wasser, namentlich in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Glycocyamin verbindet sich mit 1 Aeq. Säure zu krystallisirbaren Salzen, besitzt demnach basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz.

Man erhält das Glycocyamin durch Einwirkung von Cyanamid auf Glycin, welche sich beide direct mit einander zu Glycocyamin vereinigen.

Nach dieser Bildungsweise kann man das Glycocyamin als ein Amid betrachten, welches die Radicale Cyan und Glycolyl enthält, und seine Zusammensetzung durch nachstehende typische Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{array}{r} H_5 \\ C_4 \overset{\shortparallel}{H_2} O_2 \end{array}\right\} N_2$$
$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O_2 \qquad C_2N \} O_2$$

Typus — Glycocyamin

Glycocyamidin.

$$C_6 H_5 N_3 O_2$$

ycocy-
idin.

Noch wenig studirte leicht lösliche Krystalle von alkalischer Reaction. Das Glycocyamidin ist eine starke Base und bildet mit Salzsäure salzsaures Glycocyamidin und mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Man erhält das Glycocyamidin durch Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160° C., wobei es 2 Aeq. HO verliert, und sich in salzsaures Glycocyamidin verwandelt. Aus dem salzsauren Salze erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd die freie Base.

Die rationelle Formel des Glycocyamidins kann daher geschrieben werden:

$$\left.\begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{array}{r} H_3 \\ C_4 \overset{\shortparallel}{H_2} O_2 \\ C_2N \end{array}\right\} N_2$$

Typus — Glycocyamidin

Kreatin.

$$C_8 H_9 N_3 O_4 + 2 \text{ aq.}$$

Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei 100° C. undurchsichtig matt werden und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässerige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser:

Kreatin

wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser,

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_8H_9N_3O_4} = \underset{\text{Kreatinin}}{C_8H_7N_3O_2} + 2\,HO$$

Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff:

durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_8H_9N_3O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Sarkosin}}{C_6H_7NO_4}$$

Mit Quecksilberoxyd gekocht, bildet das Kreatin unter Abscheidung von Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:

$$\underset{\text{Kreatin}}{2(C_8H_9N_3O_4)} + 10\,HgO = 10\,Hg + 2\,HO + 2\,C_2O_4 + \underset{\text{oxalsaures Methyluramin}}{2(C_4H_7N_3), C_4H_2O_8}$$

Auch bei der Behandlung von Kreatin mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin und Oxalsäure.

Das Kreatin bildet mit Säuren leicht lösliche sauer reagirende krystallinische Verbindungen.

Vorkommen. Das Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfaser aller höheren Thierclassen, und es ist ausserdem im Harn, im Gehirn, im Blute und in der Amniosflüssigkeit aufgefunden.

Vorkommen.

Darstellung. Fein zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden, und die von dem Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz verdunstet, zur Krystallisation hingestellt. Auch aus Kreatinin (s. d.) kann man Kreatin erhalten.

Darstellung.

Das Kreatin erscheint seiner Zusammensetzung zu Folge dem Glycocyamin homolog, sein Zerfallen in Methylglycin (Sarkosin) und in Harnstoff, so wie überhaupt seine Umsetzungen machen es wahrscheinlich, dass es die Elemente des Sarkosins und des Harnstoffs *minus* Wasser enthält, oder dass es Methylglycocyamin ist. Dieses drückt die nachstehende rationelle Formel aus:

$$\left.\begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 \quad \left.\begin{array}{r} H_5 \\ C_4 H_2 O_2 \end{array}\right\} N_2 \quad \left.\begin{array}{r} H_4 \\ C_2 H_3 \end{array}\right\} N_2$$

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O_2 \quad C_2N \} O_2 \quad \left.\begin{array}{r} C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{array}\right\} O_2$$

Typus — Glycocyamin — Kreatin

Kreatinin.

$$C_8 H_7 N_3 O_2$$

Kreatinin.

Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser, und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet sich das Kreatinin zu krystallisirbaren meist löslichen Salzen, und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid: $C_8 H_7 N_3 O_2, HCl, PtCl_2$, welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amiden durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

Das Kreatinin-Chlorzink: $C_8 H_7 N_3 O_2, ZnCl$, erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bilden, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

Auch in wässeriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Bei der Behandlung mit Aethyljodür liefert das Kreatinin Aethyl-Kreatinin: $C_8 H_6 (C_4 H_5) N_3 O_2$, durch eine abermalige Behandlung von Kreatinin mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzudampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlensauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht, und

das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Nach seiner einfachen Beziehung zum Kreatin muss das Kreatinin dieselben Radicale enthalten wie ersteres. Wir erhalten einen Ausdruck für seine Beziehungen durch die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{matrix}\right\} N_2$$

Typus — Glycocyamidin — Kreatinin

Xanthin.

Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure.

$C_{10} H_4 N_4 O_4$

Eigenschaften.

Das Xanthin stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Ueber 150° C. erhitzt, wird es zersetzt. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wenngleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut. Leichter löst sich das Xanthin in Alkalien, seine Lösung in Ammoniak hinterlässt es nach dem Verdunsten in blättrigen Massen. Auch in Säuren löst es sich leicht.

Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure, und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt, doch sind dieselben sehr wenig beständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht.

Xanthinsilberoxyd

Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt: Xanthinsilberoxyd, $C_{10} H_4 Ag_2 N_4 O_6$.

In Berührung mit Fermenten und Wasser geht das Xanthin in Harnsäure über.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefun-

den, und als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe, namentlich des Fleisches der Säugethiere und der Fische und der Bauchspeicheldrüse, erkannt. Das Xanthin kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Zu den letztgenannten Stoffen steht es überhaupt in sehr naher Beziehung.

stel-
g.

Darstellung. Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt, und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin erhält man es, indem man selbes in Salpetersäure auflöst, so lange mit salpetrigsaurem Kali versetzt, bis sich reichliche Entwickelung rother Dämpfe zeigt, dann mit Wasser verdünnt, das Herausfallende in kochendem Ammoniak löst, und so lange mit Eisenvitriollösung vermischt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd sich abscheidet. Die filtrirte ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Xanthin und schwefelsaures Ammoniak, welch letzteres mit kaltem Wasser ausgezogen wird.

Theobromin.

$$C_{14}H_8N_4O_4$$

rkom-
n und
en-
aften.

Dieses Amid ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocoladebaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, ist es dem Caffeïn homolog, und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, und zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase, und liefert krystallisirbare aber leicht zersetzbare Salze. Auch mit einigen Salzen, wie mit salpetersaurem Silber verbindet es sich. Behandelt man Theobrominsilber: $C_{14}H_7AgN_4O_4$, welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, mit Methyljodür bei 100° C., so geht es unter Bildung von Jodsilber in Caffeïn über:

$$\underset{\text{Theobrominsilber}}{C_{14}H_7AgN_4O_4} + \underset{\text{Jodmethyl}}{C_2H_3J} = \underset{\text{Caffeïn}}{C_{16}H_{10}N_4O_4} + AgJ$$

Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeïns ähnlich. Mit Kali erhitzt liefert es Methylamin.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeïns entsprechend.

ocolade.

Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der Chocolade angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der Bohnen in einem erwärmten Reibapparat (Chocolademaschine), und Versetzen mit Zucker und Gewürzen dargestellt wird. Dabei bildet das Mehl der Samen mit dem flüssig gewordenen, bei 40° C. schmelzenden Fett einen Brei, der in Formen zu Tafeln erstarrt. Die Cacaobohnen enthalten nämlich ausser Theobromin an 40 bis 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, viel Legumin und etwas Stärkemehl.

Caffeïn.

Syn. Theïn, Guaranin.

$C_{16}H_{10}N_4O_4$

Caffeïn.

Dieses Amid findet sich zunächst in den Kaffeebohnen und Kaffeeblättern, man hat es aber ausserdem im Thee (in den Blättern des Theestrauchs), in den Blättern von *Ilex Paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana) nachgewiesen. Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur $1/2$ Proc. davon.

Das Caffeïn krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 225° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgesprochen, und es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit einigen Salzen, wie mit einfach Chlorquecksilber und mit salpetersaurem Silber, verbindet es sich.

Physiologische Wirkungen des Caffeïns.

Das Caffeïn bewirkt in grösserer Dose erhöhte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern und Erscheinungen allgemeiner Nervenaufregung. Es hat daher an den bekannten Wirkungen des Thees und Kaffees wesentlichen Antheil. Zugleich **verlangsamt** es aber den Stoffwechsel, und daher kommt es, dass Kaffee und Thee ihren Wirkungen nach als indirecte Nahrungsmittel angesehen werden können.

Das in Brasilien aus der *Paullinia sorbilis* bereitete Arzneimittel **Guarana** verdankt, wie es scheint, dem Caffeïn seine Wirksamkeit.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Caffeïn aus dem Thee, indem man den wässerigen Auszug desselben mit basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und das Caffeïn krystallisiren lässt. Auch durch Sublimation eines Theeextractes in einem Sublimationsapparate lässt es sich gewinnen. Wie man es aus dem Theobromin gewinnt, wurde oben erörtert.

Zersetzungsproducte.

Wichtigere Zersetzungsproducte des Caffeïns. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Caffeïn sowie das Theobromin **Methylamin**. Behandelt man es mit Barytwasser, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 HO in eine stärkere Base: **Caffeïdin**: $C_{14}H_{12}N_4O_2$, und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Caffeïn}}{C_{16}H_{10}N_4O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Caffeïdin}}{C_{14}H_{12}N_4O_2} + C_2O_4$$

Bei längerem Kochen mit Barytwasser zerfällt das Caffeïdin weiter in Ammoniak, Methylamin und andere Producte. Behandelt man das Caffeïn mit Chlor oder mit Salpetersäure, sohin mit Oxydationsmitteln, so wird es unter Bildung von **Methylamin** und **Cyanwasserstoffsäure**, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in **Amalinsäure** verwandelt:

$$2\,(C_{16}H_{10}N_4O_4) + 10\,O = 2\,(C_{12}H_7N_2O_8) + 4\,(C_2NH) + 2\,HO$$

Caffeïn — Amalinsäure — Blausäure

Amalinsäure.

Amalinsäure: $C_{12}H_7N_2O_8$. Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden.

Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, und giebt beim Verdunsten zinnoberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in

Cholestrophan.

Cholestrophan: $C_{10}H_6N_2O_6$, über, einen dem Cholesterin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper, der als **Dimethylparabansäure** betrachtet werden kann.

Es ist auch physiologisch nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeïns mit denen der Harnsäure eine so grosse Analogie zeigen.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Xanthin, Theobromin und Caffeïn erläutern nachstehende Formeln:

Typus

Xanthin: $$C_{10}H_4N_4O_4 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}N_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_4\overset{\shortparallel}{H_2}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \begin{matrix} H_2\} \\ \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix}$$

Theobromin: $$C_{14}H_8N_4O_4 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}N_2\} \\ \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ \overset{|}{C_2}H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \begin{matrix} H_2\} \\ \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix}$$

Caffeïn: $$C_{16}H_{10}N_4O_4 = \left.\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_4}N_2 \\ \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ C_6\overset{\shortparallel}{H_4}O_2 \\ \overset{|}{(C_2H_3)_2} \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \begin{matrix} H_2\} \\ \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix}$$

Diese drei Amide wären demnach homolog und enthielten die Radicale **Dicyan**, **Carbonyl** und **Glycolyl** oder **Lactyl**, ausserdem aber **Theobromin** und **Caffeïn** auch noch **Methyl**.

Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Thee. Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Camillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt, zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees, **grünen** und **schwarzen**.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffeïn, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in be-

deutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von diesen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss: den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffeïn über, und von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Stechpalme, *Ilex Paraguayensis*, gewonnen, und in einem Theile Südamerikas, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man geniesst ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser und dergl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird.

Paraguay-Thee.

Kaffee. Die Samen von *Coffea arabica*, die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffeïn, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen.

Kaffee.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffeïn von einer Gerbsäure, und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird, und dass auch im Paraguay-Thee das Caffeïn die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffeïn für den Organismus hat, ausser diejenige, den Stoffwechsel zu verlangsamen und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

Guanin.

$$C_{10}H_5N_5O_2$$

Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über 200°C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich.

Eigenschaften.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwickelung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Der nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibende Rückstand enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin rasch in Xanthin verwandelt.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird es in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung übergeführt.

Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert es Parabansäure (die unter gleichen Verhältnissen auch aus Harnsäure entsteht), Guanidin und Kohlensäure.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin giebt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid: $C_{10}H_5N_5O_2, HCl.PtCl_2 +$ 4 aq., die in pomeranzengelben Krystallen anschiesst.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersaurem Quecksilberoxyd; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

rkom-
n.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guano's, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser an der Küste von Peru und Afrika auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch als Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente nachgewiesen, und findet sich auch in der Leber und Pancreasdrüse.

rstel-
ng.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guano, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit wenig Harnsäure gemengte Guanin sammelt und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei grösstentheils ungelöst, und aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst, und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

Im Guanin kann man 3 Aeq. Cyan (oder 1 Aeq. Tricyan) und Glycolyl annehmen, und demnach seine rationelle Formel schreiben:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{C_6N_3} \\ \overset{\prime\prime}{C_4H_2O_2} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \text{Typus} \; \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix}$$

Guanidin.

$$C_2H_5N_3$$

anidin.

Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von alkalischem Geschmack. Verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen und zieht aus der Luft Kohlensäure an, indem es sich damit zu einem krystallisirbaren alkalisch reagirenden Salze verbindet.

Bildung. Das Guanidin entsteht aus dem Guanin neben Parabansäure nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Guanin}}{C_{10}H_5N_5O_2} + 6O + 2HO = \underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + \underset{\text{Guanidin}}{C_2H_5N_3} + C_2O_4$$

Man kann es betrachten als ein Diamid des Cyans, als

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C_2N} \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_2$$

Methyluramin.

Syn. Methylguanidin.

$C_4 H_7 N_3$

Methyluramin.

Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd, und durch Braunstein und Schwefelsäure (vergl. S. 725), wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird die Oxalsäure abgeschieden.

Das Methyluramin wird als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfliessliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Es ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Auflösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus seinem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin als Methylguanidin $\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_2H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ betrachtet werden kann.

b. Amidartige Verbindungen ohne nachgewiesene Radicale:

Sarkin.

Syn. Hypoxanthin.

$C_{10} H_4 N_4 O_2$

Eigenschaften.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend; bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblätternder Schuppen zurück.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren, verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung, und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf 150° C. ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure.

Gegen rauchende Salpetersäure verhält sich das Sarkin ähnlich Guanin.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, und giebt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosäuren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin: $C_{10}H_4N_4O_2, AgO, NO_5$, stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind. Durch Kochen dieser Verbindung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird sie in Sarkin-Silberoxyd $C_{10}H_3AgN_4O_2$ verwandelt.

rkom-
n.

Vorkommen. Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel, und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea.

rstel-
ıg.

Darstellung. Man gewinnt das Sarkin aus der nach dem Auskrystallisiren des Kreatins aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsaurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure gelöst mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und die dabei sich abscheidenden Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Silberlösung in Sarkosin-Silberoxyd verwandelt, und dieses letztere durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Allantoin.

$C_8H_6N_4O_6$

gen-
ıaften.

Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose, prismatische Krystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziemlich schwierig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, und löslich in heissem Alkohol, unlöslich aber in Aether. Auch von kohlensauren und ätzenden Alkalien wird das Allantoin ohne Zersetzung aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich, und verbrennt ohne Rückstand. Wird Allantoin mit Alkalien gekocht, so verwandelt es sich in Oxalsäure und Ammoniak:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_8H_6N_4O_6} + 10\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{2\,(C_4H_2O_8)} + 4\,NH_3$$

Durch Bleisuperoxyd oder Salpetersäure geht es in Harnstoff und eine noch wenig gekannte Säure über.

Lässt man eine Lösung von Allantoin in concentrirter Kalilauge längere Zeit stehen, so entsteht eine eigenthümliche Säure, Hydantoinsäure: $C_8H_8N_4O_8$?

Erwärmt man es gelinde mit Salzsäure oder Salpetersäure, so spaltet es sich in Allantursäure und Harnstoff:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_8H_6N_4O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Allantursäure}}{C_6H_4N_2O_6}$$

Beide Zersetzungsproducte sind auch Zersetzungsproducte der Harnsäure.

Erhitzt man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure, so wird Jod frei und das Allantoin zerfällt in Harnstoff und Hydantoin:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_8H_6N_4O_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Hydantoin}}{C_6H_4N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + 2\,J$$

Das Hydantoin bildet in Wasser lösliche farblose Krystalle. Es kann als ein Reductionsproduct der Allantursäure angesehen werden. Hydantoin.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt, und bei 30°C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlensaurem Ammoniak und einer noch nicht näher studirten Säure.

Das Allantoin geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinkoxyd.

Die Silberoxydverbindung: $C_8H_5AgN_4O_6$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Allantoin wie der Harnstoff in mehreren Verhältnissen.

Vorkommen. Das Allantoin ist zunächst, und daher sein Name, ein Bestandtheil der Allantoisflüssigkeit der Kühe, findet sich aber auch im Kälberharn, und ist gleichfalls im Hundeharn einige Male beobachtet. Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Das Allantoin wird bei der Oxydation der Harnsäure durch verschiedene oxydirende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harne noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt. Bildung und Darstellung.

Tyrosin.

$$C_{18}H_{11}NO_6$$

Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweisse, seidenglänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt. Eigenschaften.

Das Tyrosin verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Die Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, die mit Basen zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph; letztere reagiren stark alkalisch, erstere sauer.

Das Tyrosin liefert mehrere Substitutionsproducte.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es zunächst salpetersaures Nitrotyrosin: $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6, HO, NO_5$, welches mit Am-

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_5 \\ C_4 H_2 O_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad C_2 N \} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{matrix}\right\} O_2$$

Typus — Glycocyamin — Kreatin

Kreatinin.

$$C_8 H_7 N_3 O_2$$

Kreatinin.

Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser, und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet sich das Kreatinin zu krystallisirbaren meist löslichen Salzen, und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid: $C_8 H_7 N_3 O_2, H Cl, Pt Cl_2$, welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amiden durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

Das Kreatinin-Chlorzink: $C_8 H_7 N_3 O_2, Zn Cl$, erhält man in Gestalt eines körnig krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bilden, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

Auch in wässeriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Bei der Behandlung mit Aethyljodür liefert das Kreatinin Aethyl-Kreatinin: $C_8 H_6 (C_4 H_5) N_3 O_2$, durch eine abermalige Behandlung von Kreatinin mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzudampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlensauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht, und

das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Nach seiner einfachen Beziehung zum Kreatin muss das Kreatinin dieselben Radicale enthalten wie ersteres. Wir erhalten einen Ausdruck für seine Beziehungen durch die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2 H_3 \\ C_4 H_2 O_2 \\ C_2 N \end{matrix}\right\} N_2$$

Typus — Glycocyamidin — Kreatinin

Xanthin.

Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure.

$C_{10} H_4 N_4 O_4$

Das Xanthin stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Ueber 150° C. erhitzt, wird es zersetzt. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wenngleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut. Leichter löst sich das Xanthin in Alkalien, seine Lösung in Ammoniak hinterlässt es nach dem Verdunsten in blättrigen Massen. Auch in Säuren löst es sich leicht.

Eigenschaften.

Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure, und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt, doch sind dieselben sehr wenig beständig und werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht.

Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt: Xanthinsilberoxyd, $C_{10} H_4 Ag_2 N_4 O_6$.

Xanthinsilberoxyd.

In Berührung mit Fermenten und Wasser geht das Xanthin in Harnsäure über.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefun-

Vorkommen.

Saures harnsaures Ammoniak.

Saures harnsaures Ammoniak: $C_{10}H_8(NH_4)N_4O_6$. Ist, wenngleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und ist der Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saurer harnsaurer Kalk.

Saurer harnsaurer Kalk: $C_{10}H_3CaN_4O_6$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

Empfindliche Reaction auf Harnsäure.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure, und in der Lösung sind mehrere Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse: Murexid (s. unten), mit etwas Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr empfindliche Reaction zur Erkennung der Harnsäure.

Die wichtigeren Zersetzungsproducte, theils mittelbare, theils unmittelbare, welche Salpetersäure aus Harnsäure erzeugt, sind:

Alloxan	=	$C_8H_2N_2O_8$
Parabansäure	=	$C_6H_2N_2O_6$
Alloxantin	=	$C_8H_5N_2O_{10}$
Murexid	=	$C_{16}H_8N_2O_{12}$
Harnstoff	=	$C_2H_4N_2O_2$

Ausser diesen Hauptproducten der Zersetzung können aber noch zahlreiche andere Derivate gewonnen werden, die, so interessant sie an und für sich sind, über die Constitution der Harnsäure keinen Aufschluss geben.

Wir werden daher auch nur die wichtigeren dieser Zersetzungsproducte näher ins Auge fassen, insofern wir sie nicht bereits kennen.

Alloxan.

Alloxan: $C_8H_2N_2O_8$. Das Alloxan krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser in Octaëdern, mit 8 Aeq. in grossen Prismen. Es ist löslich in Wasser und seine wässerige Lösung färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lackmus.

Barytwasser oder verdünnte Alkalien verwandeln Alloxan in

Alloxansäure.

Alloxansäure: $C_8H_4N_2O_{10}$, deren Bildung, wie sich aus der Vergleichung der Formeln ergiebt, einfach auf Aufnahme von 2 Aeq. HO beruht. Die Alloxansäure krystallisirt in weissen Nadeln, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen leicht löslicher krystallisirbarer Salze. Kocht man die alloxansauren Salze in concentrirter Lösung, so spaltet sich die Alloxansäure unter Wasseraufnahme in Mesoxalsäure (vergl. S. 517) und Harnstoff:

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{C_8H_4N_2O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_6H_2O_{10}} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

Salpetersäure oxydirt das Alloxan zu Parabansäure und Kohlensäure, Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure. Behandelt man Alloxan mit reducirenden Agentien in der Kälte, oder kocht man die wässerige Lösung des Alloxans, so geht das Alloxan in Alloxantin über.

Versetzt man eine Lösung von Alloxan mit überschüssigem Ammoniak und etwas Blausäure, so spaltet sich das Alloxan auf bisher unerklärte Weise in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere sich mit Ammoniak zu Oxaluramid vereinigt; letzteres fällt als weisser Niederschlag zu Boden (empfindliche Reaction auf Alloxan). Setzt man zu einer Alloxanlösung wässerige schweflige Säure und dann kohlensaures Ammoniak, so bildet sich das in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Ammoniaksalz der

Thionursäure. Thionursäure: $C_8H_5N_3O_{12}S_2$. Die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene, freie Säure ist eine weisse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Die Säure ist zweibasisch und ihre Salze entwickeln mit Schwefelsäure übergossen, schweflige Säure. Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Thionursäure in freie Schwefelsäure und Uramil.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Alloxan in Dialursäure über (s. unten).

Das Alloxan vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten, jenen der Aldehyde ähnlichen Doppelverbindungen. Seine Auflösungen geben mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung.

Alloxan ist eines der ersten Producte der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure. Es scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus, wenn man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt.

Alloxantin. Alloxantin: $C_{16}H_4N_4O_{14} + 6$ aq. Dieses Product einer sehr wenig tief greifenden Oxydation der Harnsäure oder einer Reduction des Alloxans krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich roth werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiak färbt die Lösung anfangs roth, dann scheidet sich

Uramil. Uramil: $C_8H_5N_3O_6$, aus. Aus kleinen, seideglänzenden Nadeln bestehendes Pulver, welches, unlöslich in kaltem Wasser, sich in Schwefelsäure und Kali ohne Zersetzung löst. In Ammoniak löst es sich ebenfalls leicht, und wird dann an der Luft roth. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak:

$$\underset{\text{Uramil}}{C_8H_5N_3O_6} + 2\,O = \underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + NH_3$$

Das Uramil kann als Dialuramid, d. h. als Amid der unten folgenden Dialursäure angesehen werden.

Behandelt man Alloxantin mit Schwefelwasserstoff in der Kochhitze, so scheidet sich Schwefel ab und die filtrirte Flüssigkeit enthält

lur-
re.

Dialursäure: $C_8H_4N_2O_8$. Die Säure krystallisirt in farblosen, langen Nadeln, die sich an der Luft röthen, und allmählich wieder in Alloxantin verwandelt werden. Sie ist eine starke einbasiche Säure. Bringt man Dialursäure mit Alloxan zusammen, so vereinigen sie sich unter Austritt von Wasser zu Alloxantin:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + \underset{\text{Dialursäure}}{C_8H_4N_2O_8} = \underset{\text{Alloxantin}}{C_{16}H_4N_4O_{14}} + 2\,HO$$

Am leichtesten erhält man Dialursäure, wenn man eine Alloxanlösung mit ein Paar Tropfen Blausäure versetzt, und etwas kohlensaures Kali zufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kali in körnigen Krystallen ab, während oxalursaures Kali gelöst bleibt.

Salpetersäure verwandelt das Alloxantin in Alloxan. Eine ammoniakalische Auflösung desselben geht an der Luft unter Sauerstoffabsorption in oxalursaures Ammoniak über.

dung.

Alloxantin entsteht durch Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder besser noch durch Behandlung von Alloxan mit reducirenden Agentien. Am Leichtesten erhält man es, indem man eine Auflösung von Alloxan mit Schwefelwasserstoff sättigt. Mit dem abgeschiedenen Schwefel fällt das Alloxantin nieder, und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

raban-
ire.

Parabansäure, $C_6H_2N_2O_6$. Dieses Oxydationsproduct der Harnsäure oder des Alloxans krystallisirt in dünnen Blättchen und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Lösung fällt aus Silbersalzen einen weissen Niederschlag.

Kocht man die wässerige Lösung der Parabansäure bei Gegenwart einer Mineralsäure, so zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff.

Erwärmt man sie mit wässerigem Ammoniak, so verwandelt sie sich in das Ammoniaksalz der

alur-
ire.

Oxalursäure: $C_6H_4N_2O_8$, welche im freien Zustande ein in Wasser schwer lösliches, lockeres Krystallpulver darstellt. Die Oxalursäure ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen. Kocht man die Oxalursäure für sich oder mit Basen längere Zeit, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_6H_4N_2O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

Die Oxalursäure kann in der That als ein Harnstoff-Oxalsäure-Derivat betrachtet werden.

Am Leichtesten erhält man Oxalursäure aus Alloxan durch Zusatz von wenig Blausäure und kohlensaurem Kali neben Dialursäure (vergl. oben). Die von dem niederfallenden dialursauren Kali durch Filtration befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten oxalursaures Kali.

Durch Einwirkung von reducirenden Agentien verwandelt sich die Parabansäure in

Oxalantin (Leucotursäure): $C_{12}H_4N_4O_{10}$, ein weisses Krystallpulver, welches in Wasser nur sehr schwer und nicht in Alkohol löslich ist.

Oxalantin.

Behandelt man die Parabansäure als Silbersalz mit Jodmethyl, so erhält man die

Dimethylparabansäure: $C_6(C_2H_3)_2N_2O_6$, die wir bereits als Zersetzungsproduct des Caffeïns kennen gelernt haben. Die Methylparabansäure: $C_6H(C_2H_3)N_2O_6$, ist ein Zersetzungsproduct des Kreatinins.

Dimethylparabansäure.

Alloxan und Parabansäure zeigen einen gewissen Parallelismus bei ihren Umsetzungen. Beide verwandeln sich unter Aufnahme von 2 Aeq. HO in Säuren:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Alloxansäure}}{C_8H_4N_2O_{10}}$$

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalursäure}}{C_6H_4N_2O_8}$$

Alloxansäure und Oxalursäure spalten sich unter abermaliger Aufnahme von Wasser in Harnstoff und stickstofffreie Säuren:

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{C_8H_4N_2O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_6H_2O_{10}}$$

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_6H_4N_2O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8}$$

Man bemerkt leicht, dass Alloxan und Parabansäure ebensowohl als Alloxansäure und Oxalursäure sich von einander durch C_2O_2 unterscheiden, welches Verhältniss auch bei der Oxalsäure und Mesoxalsäure zu Tage tritt.

Man erhält die Parabansäure durch Oxydation von Alloxan oder Harnsäure durch concentrirte Salpetersäure.

Am Einfachsten, indem man eine Lösung von Harnsäure in 8 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure verdunstet. Aus Guanin und Xanthin entsteht sie bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Murexid. Purpursaures Ammoniak: $C_{16}H_5N_5O_{12}, NH_3$. Diese Verbindung bildet sich auf mehrfache Weise. Die genauer gekannten Bildungsweisen derselben sind die folgenden: 1. Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser. 2. Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft. 3. Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure (Harnsäurereaction).

Murexid.

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen Prismen von prachtvoll metallisch-glänzender, goldgrüner Farbe, ähnlich der der Canthariden-flügel. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben ein rothes Pulver. Das Murexid löst sich in Wasser schwer, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe. In Kali löst es sich mit tief violettblauer Farbe (Harnsäurereaction).

saures purpures Ammoniak.

Das Murexid findet Anwendung in der Färberei. Während man das Murexid früher für eine amidartige Verbindung hielt, haben neuere Untersuchungen dargethan, dass es das saure Ammoniaksalz einer

Purpursäure genannten Säure von der Formel: $C_{16} H_5 N_5 O_{12}$ ist. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet, aber in freiem Zustande nicht bestehen kann, da sie aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Uramil und Alloxan zerfällt:

$$\underset{\text{Purpursaures Ammoniak}}{C_{16}H_8N_6O_{12}} + 2\,HO = \underset{\text{Uramil}}{C_8H_5N_3O_6} + \underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + NH_3$$

Von weiteren Zersetzungsproducten der Harnsäure erwähnen wir noch die Uroxansäure, Mykomelinsäure und Allantursäure.

Uroxansäure.

Uroxansäure: $C_{10} H_{10} N_4 O_{12}$. Kocht man eine Lösung von harnsaurem Kali in überschüssiger Kalilauge, so krystallisirt beim Erkalten uroxansaures Kali: $C_{10} H_8 K_2 N O_{12}$, in grossen leicht löslichen Tafeln. Aus seiner Auflösung wird durch Salzsäure die Uroxansäure krystallinisch gefällt. Sie ist in heissem Wasser, jedoch unter partieller Zersetzung löslich.

Mykomelinsäure.

Mykomelinsäure: $C_8 H_4 N_4 O_4$ + aq. Diese Säure bildet sich, wenn man Alloxan mit kaustischem Ammoniak behandelt, aber auch, wenn man Harnsäure mit Wasser bis auf 180° C. im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Sie ist ein intensiv gelbes Pulver, in heissem Wasser löslich, auch in Alkalien mit gelber Farbe.

Allantursäure.

Allantursäure: $C_6 H_4 N_2 O_6$. Sie entsteht neben Allantoin bei der Behandlung von Harnsäure mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung; auch aus Allantoin selbst (vgl. weiter oben) kann sie durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure dargestellt werden. Die Allantursäure ist weiss, amorph, zerfliesslich, und giebt mit Silber- und Bleilösung weisse Niederschläge.

Hydurilsäure.

Hydurilsäure: $C_{16} H_6 N_4 O_{12}$. Diese Säure entsteht unter Umständen bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sicherer aber, wenn man Dialursäure mit Glycerin auf 150° C. erhitzt. Sie ist zweibasisch. Durch rauchende Salpetersäure wird sie in Alloxan verwandelt, durch verdünntere entstehen Violursäure, Violantin und Dilitursäure, welche sämmtlich Nitroproducte sind; die Violursäure ist ein, Stickoxyd $N O_2$, die Dilitursäure ein, $N O_4$ enthaltendes Substitutionsderivat einer noch nicht isolirten normalen Substanz; Violantin ist eine Verbindung beider.

Erwähnung verdient hier noch die Pseudoharnsäure, welche entsteht, wenn cyansaures Kali auf Uramil (oder auch auf Murexid) einwirkt:

$$\underset{\text{Uramil}}{C_8H_5N_3O_6} + \underset{\text{Cyansaures Kali}}{C_2NKO_2} = \underset{\text{Pseudoharnsaures Kali}}{C_{10}H_5KN_4O_8}$$

Pseudoharnsäure.

Die Pseudoharnsäure: $C_{10}H_6N_4O_8$, welche sich von der Harnsäure durch 2 HO, welche sie mehr enthält, in ihrer Zusammensetzung unterscheidet, stellt ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Sie ist einbasisch und liefert mit 1 Aeq. Metall krystallisirbare aber durchweg schwer lösliche Salze. Mit Salpetersäure liefert sie leicht Alloxan, aber mit Bleisuperoxyd kein Allantoin.

Theoretisches.

Trotz der so umfassenden Untersuchungen über die Harnsäure ist es nicht wohl möglich, eine rationelle typische Formel dafür aufzustellen, die nicht allzu willkürlich wäre. Man kann soviel sagen, dass das Molekül der Harnsäure die Elemente des Harnstoffs, der Mesoxalsäure, der Oxalsäure, der Kohlensäure enthalte, und man kann demnach darin die Radicale Cyan, Mesoxalyl, Oxalyl, Carbonyl annehmen, allein die möglichen Umsetzungen sind zu mannigfach, als dass durch eine derartige typische Formel die chemische Natur der Harnsäure irgendwie erschöpfend ausgedrückt wäre. Jedenfalls geht aber aus dem Verhalten der Harnsäure die nahe Beziehung derselben zum Xanthin, Sarkin, Guanin, Caffeïn und Theobromin unzweifelhaft hervor, wie denn dies auch schon die empirischen Formeln dieser Verbindungen andeuten:

Sarkin	$C_{10}H_4N_4O_2$	Xanthin	$C_{10}H_4N_4O_4$
Xanthin	$C_{10}H_4N_4O_4$	Theobromin	$C_{14}H_8N_4O_4$
Harnsäure	$C_{10}H_4N_4O_6$	Caffeïn	$C_{16}H_{10}N_4O_4$

Guanin: $C_{10}H_5N_5O_2$, unterscheidet sich vom Xanthin durch NH. Xanthin und Harnsäure hat man durch folgende typische Formeln in Parallele und Zusammenhang gebracht:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}N_2 \\ \overset{''}{C_2}O_2 \\ C_4\overset{''}{H_2}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_4}N_2 \\ \overset{''}{C_2}O_2 \end{matrix}\right\} N_2 \; \left.\begin{matrix} C_4\overset{''}{H_2}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Xanthin — Harnsäure

Eine Uebersicht der Hauptglieder der Zersetzungsproducte der Harnsäure giebt nachstehendes Schema:

Uebersicht der Zersetzungen der Harnsäure durch Salpetersäure und der daraus hervorgehenden Producte.

1. Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_{10}H_4N_4O_6} + 2\,HO + 2\,O = \underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

2. Alloxan mit Kali gekocht:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 4\,HO = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_6H_2O_{10}} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

3. Alloxan mit Salpetersäure behandelt:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + 2\,O = \underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2O_4}$$

4. Parabansäure mit Alkalien behandelt:

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_6H_2N_2O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalursäure}}{C_6H_4N_2O_8}$$

5. Oxalursäure mit Wasser gekocht:

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_6H_4N_2O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2}$$

Kynurensäure.

Formel nicht festgestellt.

In 100 Thln. gef. Kohlenstoff 61,81, Wasserstoff 4,59, Stickstoff 9,09, Sauerstoff 24,51.

gen-
ıaften.

Vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder ein lockeres, seidenglänzendes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen schmelzend, und sich hierauf unter Bildung eines Oels von dem Geruch des Benzonitrils zersetzend. Die Kynurensäure löst sich in Säuren und in Alkalien auf, auch in kohlensauren Alkalien ist sie löslich. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Sie ist eine nur schwache Säure. Das Kali-, Kalk- und Barytsalz krystallisiren leicht, allein die Salze reagiren stark alkalisch, und werden schon durch Kohlensäure zersetzt.

ırkom-
ın.

Vorkommen. Die Kynurensäure wurde bisher nur im Hundeharn aufgefunden, und durch Versetzen des abgedampften Harns mit Salzsäure erhalten. Zur Reinigung wird die rohe Säure in Kalkwasser gelöst und das Kalksalz wieder durch Salzsäure zersetzt.

Inosinsäure.

$C_{10}H_6N_2O_{10}, HO$

gen-
ıaften,
ırkom-
ın und
ırstellung.

Diese bisher nur im Fleischsafte und zwar in geringer Menge aufgefundene Säure stellt eine syrupähnliche Flüssigkeit dar, die durch Alkohol in eine feste, nicht krystallinische Masse verwandelt wird. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus stark, schmeckt fleischbrühartig, und zersetzt sich beim Erhitzen, auch schon bei längerem Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, von denen die inosinsauren Alkalien krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Inosinsäure aus der Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus der das Kreatin auskrystallisirte, durch Versetzen mit Alkohol, wobei sich inosinsaures Kali und Baryt abscheiden. Man versetzt mit Chlorbaryum und zerlegt den inosinsauren Baryt durch Schwefelsäure.

Säuren der Galle.

lgemeines
rüber.

Die Galle der meisten Wirbelthiere enthält neben anderen minder wesentlichen Bestandtheilen die Natronsalze zweier stickstoffhaltiger organischer Säuren, von welchen die eine schwefelhaltig ist, die andere nicht, und welche beide unter der Einwirkung gewisser Agentien in einen stickstoffhaltigen Paarling und in eine stickstofffreie Säure zerfallen, die bei beiden Säuren identisch ist, während die dabei sich abspaltenden stickstoffhaltigen Stoffe verschieden sind. Dem zu Folge erscheinen

diese Säuren der Galle als Verbindungen, die man als gepaarte betrachtet in dem Sinne, in welchem man die Glucoside als gepaarte Zuckerverbindungen auffasst. Hier wie dort findet die Spaltung unter Wasseraufnahme statt, wie dies auch bei der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin stattfindet, und es erscheinen demnach die beiden sogleich zu beschreibenden Gallensäuren als Amidosäuren complexerer Constitution.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden wir an die stickstoffhaltigen Säuren der Galle auch die stickstofffreien anreihen, die in den Ersteren in gepaarter Verbindung anzunehmen sind, oder aus diesen entstehen.

Glykocholsäure.

Cholsäure Gmelin's.

$C_{52}H_{43}NO_{12}$

Eigenschaften.

Die Glykocholsäure stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt süss, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholisehen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie, und zersetzt sich sodann. **Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit.** Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, und hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

Reaction auf Galle.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, die gleich den Chromogenen (s. diese) die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Glycin und Cholsäure.

Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Glycin (Amidoessigsäure) und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:

$$\underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{52}H_{43}NO_{12}} + 2\,HO = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{48}H_{40}O_{10}} + \underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4}$$

Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog dem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin, und es ist die Glykochol-

säure als **Cholamidoglycolsäure** aufzufassen, d. h. als eine mit Glycin gepaarte Cholsäure.

Ihre Constitution ist daher jener der Hippursäure analog.

Schreiben wir die Formel der Cholsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$, typisch $\left.\begin{matrix}C_{48}H_{39}O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so ist die Formel der Glykocholsäure analog der der Hippursäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\ C_{48}H_{39}O_8\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_4\ H_2\ O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Doch fehlen Belege für die Existenz eines so complexen einatomigen Radicals wie es die obige Formel in der Cholsäure annimmt.

Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man die Glykocholsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in **Glycin** und eine harzartige stickstofffreie Säure, die **Choloïdinsäure**:

$$\underset{\text{Glykocholsäure}}{C_{52}H_{43}NO_{12}} + S_2O_6 \cdot 2HO = \underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{48}H_{38}O_8} + C_4H_5NO_4 + S_2O_6,\ 2HO$$

Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 2 Aeq. HO weniger.

Wird Glykocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Niederschlag ab: **Cholonsäure**: $C_{52}H_{41}NO_{10}$, eine schwache, harzartige Säure.

Glykocholsaure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure, und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsaures Natron.

Das **glykocholsaure Natron**: $C_{52}H_{42}NaNO_{12}$, ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Darstellung.

Darstellung. Die Glykocholsäure, die an Natron gebunden, wie bereits oben erwähnt, in der Galle der meisten Thiere vorkommt, wird am einfachsten aus Ochsengalle dargestellt, indem man dieselbe mit Bleizucker fällt, und den Niederschlag von glykocholsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Taurocholsäure.

Choleïnsäure Liebig's.

$$C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$$

Eigenschaften.

So wie man die Taurocholsäure — wie man aus obiger Formel ersieht, eine stickstoff- und **schwefelhaltige** Verbindung — bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses, amorphes, hygroskopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht, in Aether dagegen unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren

deutlich sauer. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. dieses S. 378) und Cholsäure:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2} + 2HO = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{48}H_{40}O_{10}} + \underset{\text{Taurin}}{C_4H_7NO_6S_2}$$

Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren, sie zerfällt damit in Choloïdinsäure und Taurin.

Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie die der Glykocholsäure. Wie die Letztere die Elemente von Glycin und Cholsäure minus Wasser enthält, so die Erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure.

Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Taurocholsaure Salze.

Mit Basen bildet die Taurocholsäure Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, und ebenso wenig durch Bleizucker. Hierauf beruhen Methoden der Trennung der Glykochol- und Taurocholsäure. Aus einem Gemenge von glykochol- und taurocholsaurem Natron fällt nämlich verdünnte Schwefelsäure die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure aufgelöst bleibt. Fällt man Galle durch Bleizucker, so enthält der Niederschlag nur glykocholsaures Bleioxyd, und aus dem Filtrate kann dann die Taurocholsäure durch basisch-essigsaures Blei niedergeschlagen werden.

Gallengährung.

Die glykocholsauren, ebensowohl als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Glycin, welches weiter in Ammoniak zerlegt wird; die Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Darstellung. Die Taurocholsäure ist bisher ausser in der Galle des Rindes, in der des Menschen, des Fuchses, Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Fische, und in der Galle der Schlangen nachgewiesen.

Am einfachsten erhält man die Taurocholsäure, indem man aus frischer Ochsengalle die Glykocholsäure durch neutrales essigsaures Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrate die Taurocholsäure durch Bleiessig und Ammoniak niederschlägt. Der Niederschlag: taurocholsaures Bleioxyd, liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Taurocholsäure.

Gereinigte Ochsengalle.

Gereinigte Ochsengalle. Wenn man Ochsengalle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallen-

schleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt, und enthält nun ausser den Natronsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln mit Aether, und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsengalle giebt, eine amorphe, in der Wärme knetbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet ein gelblich-weisses Pulver darstellt von intensivem, bittersüssem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt, und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natron.

[Kr]ystallisirte [Ga]lle.

Die Glykocholsäure und die Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, welche beide bei Spaltungen dieselbe stickstofffreie Säure liefern, während das andere Spaltungsproduct bei beiden verschieden ist. Die stickstofffreie Säure, die beiden gemeinschaftlich ist und gewissermaassen ihre Grundlage bildet, ist die Cholsäure, die am Zweckmässigsten hier abgehandelt wird.

Cholsäure.

Syn. Cholalsäure.

$C_{48} H_{40} O_{10}$

[Ei]gen[sc]haften.

Die Cholsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süsslichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark, und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth.

Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich oder unlöslich.

[Da]rstellung.

Am Leichtesten erhält man die Cholsäure durch längeres Kochen von Glykocholsäure mit Barytwasser, Zersetzung des gebildeten cholsauren Baryts durch Salzsäure, und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Cholsäure aus Weingeist.

Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

[Ch]oloïdinsäure.

Choloïdinsäure: $C_{48} H_{38} O_8$, die, wie beistehende Formel zeigt, 2 HO weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph.

Die Choloïdinsäure wird auch bei der Fäulniss der Galle gebildet.

Erhitzt man Choloïdinsäure auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst 2, dann 4 Wasseräquivalente aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt:

Dyslysin.

$$\underset{\text{Cholsäure}}{C_{48}H_{40}O_{10}} - 2\,HO = \underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{48}H_{38}O_8}$$

$$\underset{\text{Choloïdinsäure}}{C_{48}H_{38}O_8} - 2\,HO = \underset{\text{Dyslysin}}{C_{48}H_{36}O_6}$$

Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure und später in Cholsäure übergeht.

Behandelt man Cholsäure oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure (Nitracrol) und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdansäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben.

Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure.

Nitrocholsäure (Nitracrol): $C_2H_2N_4O_{10}$? Das Kalisalz dieser Säure erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden schweren, betäubend riechenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kali: $C_2HKN_4O_{10}$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen. Die Nitrocholsäure scheint ein Gemenge von Trinitroform (vgl. S. 142) und dem unten folgenden Cholacrol zu sein.

Nitrocholsäure.

Cholacrol: $C_{16}H_{10}N_4O_{26}$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Cholacrol.

Choloïdansäure: $C_{32}H_{24}O_{14}$. Die Choloïdansäure krystallisirt in haarfeinen, sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

Choloïdansäure.

Cholesterinsäure: $C_{16}H_{10}O_{10}$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar.

Cholesterinsäure.

Hyoglykocholsäure.

$C_{54}H_{43}NO_{10}$.

Weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Verhält sich im Uebrigen ähnlich den anderen Gallensäuren. Durch Säuren und Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glycin und Hyocholsäure:

Eigenschaften.

$$\underset{\text{Hyoglykocholsäure}}{C_{54}H_{43}NO_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Hyocholsäure}}{C_{50}H_{40}O_8} + \underset{\text{Glycin}}{C_4H_5NO_4}$$

Die Salze der Hyoglykocholsäure sind amorph.

Vorkommen und Gewinnung. Die Hyoglykocholsäure ist ein Bestandtheil der Schweinegalle, und in anderen Gallen bisher noch nicht aufgefunden.

Vorkommen und Darstellung.

Man erhält sie aus der entfärbten und eingedampften Schweinegalle, indem man die wässerige Lösung derselben mit schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch hyoglykocholsaures Natron gefällt wird, da das hyoglykocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

Hyocholsäure: $C_{50} H_{40} O_8$.

Hyochol-säure.

Nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, mit Basen Salze bildend, von denen nur die mit Alkalien löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyoglykocholsäure in einen dem Dyslysin analogen Körper von der Formel: $C_{50} H_{38} O_6$ verwandelt, unter Freiwerden von Glycin.

Hyotaurocholsäure.

Hyocholeïnsäure.

$C_{54} H_{45} N O_{12} S_2$?

Eigenschaften.

Diese der Taurocholsäure analoge Säure der Schweinegalle ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten, und noch nicht genau studirt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholsäure, und ist demnach der Taurocholsäure vollkommen analog.

Chenotaurocholsäure.

In der Gänsegalle scheint ebenfalls eine eigenthümliche, übrigens noch unvollkommen studirte Gallensäure vorzukommen: die Chenotaurocholsäure: $C_{54} H_{49} N O_{12} S_2$? Unter Wasseraufnahme spaltet sie sich leicht in Chenocholsäure: $C_{54} H_{44} O_8$ und Taurin.

Sämmtliche Gallensäuren, namentlich Glyko- und Taurocholsäure, Cholsäure (Cholalsäure) sowie die Säuren der Schweinegalle lenken in ihren Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab.

Wir reihen hier an die

Lithofellinsäure: $C_{40} H_{36} O_8$.

Lithofellinsäure.

Die Lithofellinsäure ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden verschiedenartige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra Aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in farblosen, kleinen, sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter, und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali und in Salzlösungen löslich.

Anhang.

Als solcher mögen hier die weiteren Bestandtheile der Galle eine Stelle finden, insofern sie nicht schon anderweitig abgehandelt sind. Die Galle enthält ausser den so eben geschilderten Gallensäuren und Wasser, welches das allgemeine Lösungsmittel aller thierischen Säfte ist, noch Schleim (von der Gallenblase stammend, und mit dem Schleime überhaupt übereinstimmend), Fette, Lecithin (vergl. Glycerin-Phosphorsäure Seite 473), Cholesterin (vergl. S. 699), Paramilchsäure (Fleischmilchsäure vergl. S. 430), eine starke Base Cholin, mehrere Farbstoffe und anorganische Salze. Wir wollen hier näher Cholin und Gallenfarbstoffe betrachten.

Cholin.

$C_{10}H_{13}NO_2$

Cholin.

Sehr zerfliessliche, alkalisch reagirende Masse, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und damit ein schwierig krystallisirbares Salz liefert. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Cholin-Platinchlorid: $C_{10}H_{13}NO_2, HCl.PtCl_2$.

Darstellung.

Das Cholin findet sich in der Galle nur in sehr geringer Menge und wird am Leichtesten aus der Schweinsgalle erhalten. Die Darstellung ist umständlich und besteht im Wesentlichen darin, die Gallensäuren durch Salzsäure auszufällen, das Filtrat einzudampfen, mit absolutem Alkohol auszuziehen, das alkoholische Extract abermals einzudampfen, den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zu behandeln, und die erhaltene Lösung mit Aether zu fällen. Der Niederschlag wird in wässeriger Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft und in Alkohol gelöst.

Gallenfarbstoffe.

Gallenfarbstoffe.

Die Gallenfarbstoffe finden sich in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner wenngleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen, und unter pathologischen Verhältnissen im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiss, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibiren sie sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen.

Man hat aus der Galle und aus Gallensteinen durch mehr oder weniger umständliche Verfahrungsweisen verschiedene braune, braunrothe, rothgelbe und grüne Pigmente dargestellt und sie nach ihrer Farbe Cholepyrrhin, Biliphaïn, Bilirubin, Bilifulvin, Bilifuscin, Biliverdin und Biliprasin genannt. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit aber, welcher die meisten dieser Farbstoffe charakterisirt, und an

sonstigen scharf unterscheidenden Merkmalen macht es sehr schwierig, zu beurtheilen, welche davon als chemische Individuen, und welche als Gemenge zu betrachten sind, und in welchem Verhältnisse sie zu den ursprünglichen in der Galle enthaltenen Farbstoffen stehen, die wie die Erfahrung lehrt, zu den veränderlichsten Substanzen gehören. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien verändern sich die letzteren nämlich sehr rasch, sondern in der Galle selbst sind sie verschieden, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist.

Indem wir uns ein näheres Eingehen auf diesen noch wenig gesichteten Gegenstand auf den dritten Band dieses Werkes vorbehalten, besprechen wir hier nur kurz die genauer studirten Gallenpigmente.

Bilirubin.

Bilirubin: $C_{32}H_{18}N_2O_6$. Rein dargestellt, amorphes orangegelbes Pulver, oder aus Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform sich ausscheidend, klinorhombische kleine Prismen, wenig löslich in Wasser, Aether und Wasser, leicht in kochendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich grün, wobei das Bilirubin in Biliverdin: $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$? übergeht. Durch reducirende Agentien, wie z. B. Natriumamalgam, wird das Pigment entfärbt. Dieser Farbstoff scheint mit dem früher unter dem Namen Bilifulvin beschriebenen identisch zu sein. Er verbindet sich mit einigen Basen.

Bilifuscin.

Bilifuscin: $C_{32}H_{20}N_2O_8$. Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit brauner Farbe löslich. Auch in Alkalien löslich und daraus durch Säuren ausgeschieden. Verbindet sich ebenfalls mit einigen Basen zu unbeständigen Verbindungen.

Biliprasin.

Biliprasin: $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$. Glänzende, schwarze Masse, gepulvert grünlich-schwarz, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit grüner Farbe; auch in Alkalien löslich.

Ihren Formeln nach stehen diese Pigmente zu einander in sehr nahen Beziehungen.

Reaction auf Gallenpigmente.

Ihre Lösungen mit Salpetersäure, oder besser noch mit Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, versetzt, nehmen zuerst eine grüne, dann blaue, violette, rothe, endlich eine gelbe Färbung an (Reaction auf Gallenpigmente). Weingeistige alkalische Lösungen färben sich mit Salzsäure schön grün, auf tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure ändert sich die Farbe ebenfalls in ein schönes Blau.

Elfte Gruppe.

Albuminate. Eiweissartige Körper. Proteïnstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Unter dem Namen Albuminate begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind, und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst, und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen. In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe), im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass gewisse Albuminate ausserhalb des Organismus unter Umständen krystallisiren können, allein es scheint gewiss, dass sie innerhalb des lebenden Organismus niemals krystallisirt vorkommen.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminate eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Die Albuminate sind indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter, und sind nichtflüchtig.

Albuminate sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

Die Albuminate erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen.

In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen und Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und gechmacklos, und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes, körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelbliche hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch-

und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die wässerige Lösung der Albuminate wird durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminate mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, und auch in überschüssigen Albuminaten nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminate überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet, allein durch den so eben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässerige Lösung der Albuminate wird ferner durch Alkohol, Mineralsäuren, durch Gerbsäure, zuweilen auch durch Essigsäure gefällt, und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden dieselben sämmtlich zu gesättigt-gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den alkalischen Lösungen Niederschläge; concentrirte Salzsäure löst sie mit violettrother Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls, in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteïnsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100° C. eine charakteristisch rothe Färbung.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett.

Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche.

Zersetzungsproducte der Albuminate.

Bei der trocknen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminate zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nachgewiesen sind:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure,

die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoësäure (Bittermandelöl).

Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden die Albuminate in ganz analoger Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und wahrscheinlich auch Benzoësäure oder Bernsteinsäure.

Durch Kalihydrat entstehen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin, und ein flüchtiger krystallisirbarer Körper von dem Geruch der Fäces erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteïnsäure genannt hat. Durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger, Chlorazol, und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähige Körper, hiemit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange.

Die Albuminate sind sehr wirksame Fermente, und gehen leicht in Fäulniss über.

Man glaubte früher aus den Albuminaten durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali vollständig eliminiren zu können, und nannte den aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden für schwefelfrei gehaltenen Körper Proteïn (von πρωτεύω, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämmtlicher Albuminate ansah, und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor (?), Amid u. s. w. betrachtete. Daher der Name Proteïnverbindungen für die Albuminate.

Proteïntheorie.

Ein schwefelfreies Proteïn giebt es aber nicht, und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Ueber die chemische Constitution der Albuminate lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da die Albuminate so sehr leicht zersetzbar sind, und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel der Albuminate zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder, und die Producte sind secundäre. Auch das Aequivalent der Körper ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Alles was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminate hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, und zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Körper bezogen werden könnten, und es wäre daher möglich, dass sie als Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Chemische Constitution

Die Albuminate besitzen eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, und anderseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsstoffe, welche keine Albuminate enthalten, können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminate nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzen-

Physiologische Bedeutung.

fressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminate ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen die Albuminate sehr verbreitet sind. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminate der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminaten genau parallel gehen, von grosser Wichtigkeit.

Eintheilung der Albuminate.

Die Albuminate lassen sich je nach den Momenten, durch die sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminate, die sich aus ihren Lösungen ohne Einwirkung von aussen, ausser der der Luft, von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminate, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60° C. bis 70° C. unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

3. Albuminate, welche nicht oder unvollständig durch Kochen, aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber) und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt, und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Caseïn und ähnliche Stoffe.

Da von einer Formel der Albuminate nicht die Rede sein kann, so geben wir in Nachstehendem eine schematische Zusammenstellung der aus den besten Analysen abgeleiteten mittleren procentischen Zusammensetzung der genauer studirten Albuminate: des Albumins aus Thieren und Pflanzen, des Fibrins, Syntonins und Klebers, des Thier- und Pflanzencaseïns und des Globulins.

Procentische Zusammensetzung der Albuminate.

	Thieralbumin	Pflanzenalbumin	Thierfibrin	Syntonin
Kohlenstoff	53,5	53,4	52,6	54,1
Wasserstoff	7,0	7,1	7,0	7,3
Stickstoff	15,5	15,6	17,4	16,0
Sauerstoff	22,4	23,0	21,8	21,5
Schwefel	1,6	0,9	1,2	1,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Kleber	Thiercaseïn	Pflanzencaseïn	Globulin
Kohlenstoff	53,4	53,6	50,5	54,5
Wasserstoff	7,1	7,1	6,8	6,9
Stickstoff	15,6	15,7	18,0	16,5
Sauerstoff	22,8	22,6	24,2	20,9
Schwefel	1,1	1,0	0,5	1,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Unter den Bestandtheilen einiger Albuminate, des Fibrins und Albumins, wurde früher auch Phosphor angegeben und sogar quantitativ bestimmt; es ist aber sehr zweifelhaft geworden, ob die Albuminate Phosphor als solchen enthalten.

Albumin.

Syn. Eiweissstoff, Eiweiss.

Eigenschaften des löslichen Albumins.

In der löslichen Modification stellt das Albumin eine gelbliche, durchsichtige Masse dar von allen den Eigenschaften, die den Albuminaten überhaupt zukommen. Auf Zusatz von Wasser quillt es zuerst auf und löst sich dann. Die Lösung reagirt alkalisch, und enthält eine gewisse Menge von freiem Alkali und anorganischen Salzen. Durch diesen Gehalt an Alkali scheint die Löslichkeit des Albumins bedingt zu sein, denn neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, und verdünnt stark mit Wasser, so fällt der grösste Theil des Albumins nieder, und löst sich nun in reinem Wasser nicht mehr auf. Wird eine Albuminlösung auf 75° C. erhitzt, so trübt sie sich zuerst, und bald darauf scheidet sich ein flockiges Coagulum von unlöslichem Albumin ab. Reagirte die Albuminlösung stark alkalisch, so erfolgt beim Erhitzen nicht selten nur eine unbedeutende Trübung. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, dass das freie Alkali neutralisirt wird, so erfolgt die Ausscheidung des Albumins beim Kochen vollständiger und grobflockig. Wendet man dagegen mehr Essigsäure an, so tritt gar keine Gerinnung ein. Das durch Kochen entstandene Albumincoagulum: die unlösliche Modification des Albumins, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und unlöslich in verdünnten Säuren in der Kälte. In der Wärme wird es von Essigsäure und Salzsäure, von Letzterer mit rothblauer Farbe gelöst. Albuminlösungen werden ferner durch verdünnte Salpetersäure, durch Pyro- und Metaphosphorsäure, Schwefel- und Salzsäure gefällt. Organische Säuren, namentlich Essigsäure, bewirken in Albuminlösungen keine Fällung, setzt man jedoch zu diesen Lösungen Alkalisalze wie schwefelsaures Natron, Kochsalz oder Salmiak, so scheidet sich das Albumin in Flocken aus. Eine mit Chlornatrium oder mit einem anderen neutralen Alkalisalze versetzte Lösung von Albumin wird durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere Säuren gefällt. Die Albuminlösungen werden ferner durch Gerbsäure, einen Strom von Kohlensäure (zum Theil), durch Alkohol und die meisten Metalloxyde gefällt und zwar so, dass im Niederschlag entweder eine Verbindung eines basischen Salzes mit Albumin, oder ein Gemenge zweier Verbindungen enthalten ist, von denen die eine die Säure mit Albumin, die andere die Basis mit Albumin verbunden enthält. Doch sind diese Niederschläge im überschüssigen Fällungsmittel und im überschüssigen Albumin keineswegs unlöslich, und die Wirksamkeit des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen ist daher eine nur beschränkte.

Albuminlösungen gerinnen beim Erwärmen auf 75° C.

Activer Sauerstoff oder Ozon führt das Albumin zuerst in eine dem Faserstoff ähnliche Modification über, bei längerer Einwirkung entsteht ein den Peptonen (s. d.) ähnlicher Körper, der beim Kochen seiner Lösung nicht mehr gerinnt und weder durch Säuren noch durch Metallsalze mehr gefällt wird.

Das Albumin des Blutes unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin durch die Eigenschaft, durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt zu werden.

Unlösliche Modification des Albumins.

In der unlöslichen Modification zeigt das Albumin alle diejenigen Eigenschaften, die der unlöslichen Modification der Albuminate überhaupt zukommen.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Albumin ist einer der allgemeinsten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenorganismus. Es findet sich im Blute, im Chylus und der Lymphe, in allen serösen Flüssigkeiten, in den Flüssigkeiten des Fleisches und Zellgewebes, im Weissen des Eies der Vögel und auch im Dotter desselben, und in der Amniosflüssigkeit. Pathologisch in Transsudaten, im Eiter, nicht selten im Harn u. s. w. Das Weisse des Eies ist eine concentrirte Auflösung von Albumin in Wasser, eingeschlossen in Zellen oder fächerige Räume, deren Wandungen ein äusserst zartes Gewebe darstellen. Wird das Weisse des Eies mit Wasser verdünnt, und innig damit gemengt, so fällt eine häutig-flockige, weisse, undurchsichtige Masse zu Boden, welche nichts Anderes ist, als jenes die genannten Zellenwandungen bildende Häutchen. Auch in den meisten Pflanzensäften kommt Albumin gelöst vor, und kann daraus in der löslichen oder in der unlöslichen Modification gewonnen werden.

Darstellung.

Darstellung. Das lösliche Albumin erhält man, indem man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt, und das Filtrat bei einer unter 50° C. liegenden Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung der Fette mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Die unlösliche Modification stellt man dar, indem man das aus Albuminlösungen durch Kochen erhaltene Coagulum mit Wasser, Alkohol, Aether und salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, und den Rückstand trocknet. Als Modificationen des Albumins sind zu betrachten:

Paralbumin.

Paralbumin. Der in den Lösungen dieses Körpers durch Alkohol entstandene Niederschlag löst sich in Wasser wieder auf, Kochen ruft in der Lösung des Paralbumins nur eine Trübung hervor, auf Zusatz von Essigsäure aber zur kochenden Lösung erfolgt starke Trübung, und es scheidet sich ein Niederschlag ab, wird dieser abfiltrirt, so erscheint das Filtrat noch trübe, und lässt sich nicht klären. Salpetersäure bewirkt in Paralbuminlösungen einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Diese Modification des Albumins wurde im Inhalt hydropischer Ovarien gefunden.

Metalbumin.

Metalbumin. Diese Modification des Albumins unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin und vom Paralbumin durch folgende Charaktere. Der durch Alkohol in seinen Lösungen erzeugte Niederschlag ist in Wasser wieder löslich, Essigsäure und Ferrocyankalium bewirken keine Fällung. Beim Kochen der Lösung erfolgt ebenfalls nur Trübung, auch unter Zusatz von Essigsäure.

Fibrin.

Blutfaserstoff.

Vorkommen.

Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im

Bereiche des lebenden Organismus befinden, ein Albuminat (fibrinogene Substanz) aufgelöst, welches, wenn diese Flüssigkeiten der lebenden Gefässwand und damit dem Lebenseinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse theilweise ungekannter Momente, namentlich aber eines den Blutkörperchen angehörenden Bestandtheils: des Globulins, welches dann in das Blutplasma diffundirt (fibrinoplastische Substanz) nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in jenen Körper übergeht, den wir Faserstoff nennen, und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genaueren Untersuchung im löslichen Zustande entzieht.

Auf dem Unlöslichwerden des Faserstoffs beruht die Gerinnung des Blutes.

Der geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weisse, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminaten zukommenden Eigenschaften, und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden.

Eigenschaften des geronnenen Faserstoffs.

Der feuchte geronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminate, in salzsäurehaltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° bis 40° C. damit digerirt wird. Die Lösung des Fibrins in Salpeterwasser verhält sich wie eine Albuminlösung, sie ist etwas schleimig, und gerinnt beim Kochen, auch durch Essigsäure wird sie gefällt. Nicht jedes Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salpeterwasser zu lösen.

Wird Faserstoff im feuchten Zustande in einem verschliessbaren Gefässe mit Wasser übergossen, und mehrere Wochen sich selbst überlassen, so verwandelt er sich zum Theil in lösliches Albumin, oder doch jedenfalls in einen Körper, der gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung mit dem Albumin zeigt.

In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt er eine sehr lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Unlöslichwerden des Faserstoffs, und demnach die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlensauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gar gänzlich gehindert werden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält den Faserstoff am besten, indem man Blut (Menschen- oder Ochsenblut) gleich nach dem Ausfliessen aus der Ader mit einem Quirl oder Glasstabe so lange peitscht, bis die Ausscheidung des Faserstoffs erfolgt ist, welcher sich in Fasern und Flocken gewöhnlich an den Quirl oder Glasstab anhängt. Der so ausgeschiedene Faserstoff, welcher noch viel Blutzellen einschliesst,

wird in ein Leinwandsäckchen gebunden, und unter Wasser so lange ausgeknetet, bis er ganz farblos geworden ist. Dann wird er bei 110° C. getrocknet, gepulvert, und mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen.

Syntonin.

Syn. Muskelfibrin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Syntonin ist der wesentlichste Bestandtheil der Muskelfaser der quergestreiften Muskeln, findet sich aber auch in den sogenannten glatten Muskeln des Magens, Darmcanals und der Harnblase, und in allen contractilen Geweben.

Im feuchten Zustande stellt das Syntonin eine cohärente, elastische, schneeweisse Masse dar, die in Kalkwasser und verdünnten Alkalien leicht löslich ist; die Auflösung in Kalkwasser gerinnt beim Kochen wie Albumin. Aus dieser Auflösung, sowie auch aus der in Alkalien, wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Auch in Essigsäure und salzsäurehaltigem Wasser von $^1/_{10}$ Procent Säuregehalt löst sich das Syntonin auf, dagegen ist es in Salpeterwasser unlöslich. Die alkalischen Auflösungen des Syntonins werden durch Salpetersäure und Chromsäure gefällt, ebenso beim Kochen damit durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia.

Darstellung.

Darstellung. Mit Wasser erschöpftes fettarmes Fleisch wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt, und die saure Flüssigkeit durch ein Alkali neutralisirt, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer opalisirenden Gallerte erstarrt, allmählich setzt sich das Syntonin aber in weissen Flocken zu Boden; abfiltrirt, wird es durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt.

Parasyntonin.

Parasyntonin. Dieses Albuminat wurde in einer durch Thoracocentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerten Flüssigkeit aufgefunden. Dieselbe erstarrte alsbald nach der Entleerung zu einer zitternden Gallerte, allmählich setzte sich aber ein Gerinnsel zu Boden, welches auf dem Filter zu einer papierähnlichen weissen Masse zusammenschwand. Das Parasyntonin stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des Syntonins überein, unterscheidet sich aber davon durch seine Unlöslichkeit in Kalkwasser und verdünnten Alkalien.

Pflanzenfibrin.

In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der nach unseren bisherigen Kenntnissen aus zwei Albuminaten besteht: aus einem in Alkohol unlöslichen, dem Pflanzenfibrin, und einem in Alkohol löslichen, welches man Pflanzenleim genannt hat.

Kleber.

Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet, und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt dann zurück der Kleber, eine gelblich-graue, zähe,

elastische Masse. Behandelt man den Kleber mit Alkohol, so löst sich der Pflanzenleim auf, und das Pflanzenfibrin bleibt zurück.

Pflanzenfibrin.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweisse, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist, und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, und wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt.

Pflanzenleim.

Der Pflanzenleim (Gliadin) ist eine in Alkohol lösliche, zähe, knetbare Masse, von einer Zusammensetzung, die mit der der übrigen Albuminate, und namentlich der des Pflanzenfibrins vollkommen übereinstimmt.

Caseïn.

Syn. Käsestoff.

Das Caseïn ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller Säugethiere, und ist darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst.

Lösliche Modification.

Die lösliche Modification des Caseïns stellt im unter 50° C. getrockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem, schleimigem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht.

Caseïnlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggezogen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Caseïn bestehen (Milchhaut).

Caseïnlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin, gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen.

Wird Chlorcalcium zu einer Caseïnlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Caseïn mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Verhalten der Caseïnlösungen gegen Lab

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseïnlösungen gegen jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseïnlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Caseïn nieder, indem es durch ein im Lab, und zwar in der Schleimhaut desselben, enthaltenes Ferment in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50° C. Dieses Verhalten charakterisirt das Caseïn vor allen übrigen Albuminaten, und wird auch praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet.

Unlösliche Modification.

Die unlösliche Modification oder das geronnene Caseïn ist frisch gefällt eine weisse, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelb-

lich und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf.

Behandelt man den löslichen Käsestoff mit Alkohol, so wird er undurchsichtig, und bekommt das Ansehen von geronnenem Albumin. Ein Theil löst sich dabei in Alkohol, in noch grösserer Menge beim Kochen. Das gelöste Caseïn scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das mit Alkohol behandelte Caseïn löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Caseïn wurde ausser in der Milch auch in einigen pathologischen Secreten nachgewiesen. Mit dem Caseïn viele Eigenschaften theilende Albuminate fand man ferner im Eidotter (*Vitellin*), im Blute, im Interstitialsafte der mittleren Arterienhaut, in dem des Zellgewebes und Nackenbandes, in allen contractilen Geweben und in der Allantoisflüssigkeit.

Darstellung.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niederer Temperatur, und Behandlung des Rückstandes mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Caseïn in Wasser auf, und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Caseïn durch Fällen des Caseïns aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben, und Behandlung des so gewonnenen Caseïns, welches noch viel Fett enthält, mit Alkohol und Aether.

Praktische Bemerkungen.

Käse.

Praktische Bemerkungen. Das Caseïn wird nicht nur in der Milch als eigentlich nährender, d. h. blutbildender Bestandtheil derselben genossen, sondern auch in einer mehr compacten Form, in der Form von Käse. Der Käse besteht im Wesentlichen aus zum grossen Theil veränderten und in kaltem Wasser wieder löslich gewordenen, geronnenen Caseïn, welches diese Veränderungen während des Reifens erleidet, und aus ebenfalls grossentheils verändertem Fett; in Folge der Zersetzung des Letzteren ebensowohl, wie vielleicht auch des Ersteren sind in dem Käse als wesentliche, nie fehlende Bestandtheile flüchtige Fettsäuren enthalten, worunter Buttersäure, Baldriansäure, Caprin- und Capronsäure, wovon der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Käses zum Theil abhängig erscheinen. In den schlechteren Käsesorten, wie im sogenannten Handkäse, rührt der Geruch von schwefel- und ammoniakhaltigen Fäulnissproducten her.

Die Käse werden aus abgerahmter Milch (magere Käse) oder aus nicht abgerahmter (fette Käse) bereitet. Die Milch wird durch Lab bei ungefähr 40° C. coagulirt. Das abgeschiedene Caseïn wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Molken (vergl. S. 613) in Formen geschöpft, die so eingerichtet sind, dass der Rest der Molken abtropfen kann, was man durch Pressen befördert. Hierbei gewinnt der Käsestoff (die Käsematte) allmählich so viel Zusammenhang, dass er aus den Formen herausgenommen und zum Reifen hingestellt werden kann. Letzteres geschieht in kühlen Räumen, Kellern, und es wird während der Periode des Reifens der Käse täglich mit Salz oder Salzlake eingerieben. Eine sorgfältige Entfernung der Molken und eine niedrige Temperatur während der Zeit des sogenannten Reifens sind Hauptbedingung zur Bereitung edler Käsesorten.

Pflanzencaseïn.

Syn. Legumin.

Vorkommen und Eigenschaften.

In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminat vor, welches mit dem Caseïn der Milch alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen, und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich immer wieder erneuernde Haut. Durch längeres Stehen wird sie unter Bildung von Milchsäure sauer.

Darstellung

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt, und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencaseïn durch Essigsäure fällt.

Globulin.

Syn. Blutcaseïn, Krystallin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Dieses Albuminat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Blutes und bildet mit dem Farbstoffe desselben, dem Hämatin, die Blutzellen. Auch in der Krystalllinse des Auges ist das Globulin nachgewiesen.

Das Globulin verhält sich im Allgemeinen ähnlich dem Albumin, die differentiellen Charaktere sind folgende:

Unterscheidet sich vom Albumin durch die Fällbarkeit der angesäuerten oder alkalischen Lösungen, durch Neutralisation und durch die vollständige Fällung durch Kohlensäuregas.

Werden Globulinlösungen erhitzt, so scheiden sich erst bei 93° C. klumpige Coagula aus, während die Flüssigkeit trübe bleibt. Setzt man zu Globulinlösungen einige Tropfen verdünnte Essigsäure, so erfolgt Trübung. Wird die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Ammoniak genau neutralisirt, so erfolgt Gerinnung; ebenso, wenn die mit Essigsäure versetzte Lösung bis auf 50° C. erhitzt wird. Ammoniak bewirkt in Globulinlösungen nichts, wird aber die mit Ammoniak versetzte Lösung mit einer Säure genau neutralisirt, so trübt sich dieselbe stark. Globulinlösungen werden endlich durch Kohlensäuregas vollständig gefällt; der Niederschlag löst sich beim Zuleiten von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft vollständig auf.

Hämatokrystallin.

Hämatokrystallin. Man bezeichnet mit diesem Namen schön roth gefärbte Krystalle, welche man aus difibrinirtem Blute auf verschiedene Weise erhalten kann, so durch abwechselndes Einleiten von Sauerstoff- und Kohlensäuregas, durch rasches Gefrierenlassen des Blutes und Aufthauen, durch elektrische Entladungen, welche man durch das Blut gehen lässt, und auf andere Weise mehr. Die aus dem Blute verschiedener Thiere erhaltenen Krystalle gehören aber verschiedenen Krystallsyste-

men an, sie sind theils rhombisch und theils hexagonal, und besitzen verschiedene Grade der Löslichkeit; sie sind ferner nicht aschenfrei dargestellt, und ihre rothe Färbung nicht als ihnen eigenthümlich zu betrachten. Löst man sie endlich in Wasser auf, so kann man die Krystalle nicht wieder erhalten. Leitet man durch ihre wässerige Lösung Kohlensäure, so fällt ein amorphes, flockiges, weisses Albuminat heraus, und die rothe Lösung liefert nun keine Krystalle mehr. Nach allen diesen Verhältnissen muss es zweifelhaft erscheinen, ob die unter dem Namen Hämatokrystallin zusammengefassten Stoffe wirklich identisch sind, und da sie überhaupt noch nicht rein dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden konnten, so muss es der Zukunft überlassen bleiben, ihre eigentliche Natur und die nach den übrigen Thatsachen unwahrscheinliche Möglichkeit der Krystallisationsfähigkeit der Albuminate als solcher festzustellen. Aus verschiedenen, theils chemischen, theils optisch-physikalischen Beobachtungen kann man den Schluss ziehen, dass die Blutkrystalle eine Verbindung von einem Albuminat mit einem krystallisirbaren Pigment seien.

Die von dem Hämatokrystallin angegebenen Eigenschaften sind folgende: Seine Lösung gerinnt beim Erhitzen, wird durch Alkohol und Salpetersäure gefällt. Salzsäure und Schwefelsäure bewirken keine Fällung. Essigsäure und Ammoniak lösen die Krystalle leicht, dagegen werden sie von concentrirter Kalilauge nicht gelöst.

Ihre Zusammensetzung soll mit jener der Albuminate übereinstimmen.

Behandelt man Blut mit Essigsäurehydrat in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählich dunkelroth gefärbte Krystalle aus (Häminkrystalle), die einer Zersetzung eines Bestandtheils der Blutkörperchen ihre Entstehung verdanken, und für die Erkennung des Blutes in medicolegalen Fällen von Wichtigkeit sind.

Anhang.

Farbstoffe des Blutes.

Hämatin.

Blutfarbstoff, Blutroth.

$C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$?

Hämatin.

Der rothe Farbstoff des Blutes der höheren Thiere findet sich zunächst nur in den Blutkörperchen, und zwar als wahrscheinlich halb-flüssiger Inhalt derselben. Bei verschiedenen pathologischen Zuständen aber, wo das Blut eine Art Zersetzung erleidet, und gewisse Bestandtheile desselben aus den Gefässen in die umliegenden Gewebe austreten, scheint auch das Hämatin als solches abgelagert werden zu können.

Eigenschaften und Vorkommen des Blutroths.

Die Darstellung eines löslichen Hämatins ist noch nicht gelungen, und es ist zweifelhaft, ob jene unlösliche Modification des Hämatins, die wir darzustellen vermögen, nicht auch sonst verändert ist.

So wie wir es darzustellen vermögen, stellt es ein bräunlich-schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Zuweilen aber nimmt kochender Alkohol einen Theil auf.

Auf dem Platinblech erhitzt, riecht es nach verbranntem Horn, und hinterlässt nach vollständigem Verbrennen der Kohle reines Eisenoxyd. Das im Hämatin enthaltene Eisen kann durch Schwefelalkalien als Schwefeleisen abgeschieden werden.

Mineralsäuren bilden mit dem Hämatin in Wasser unlösliche, in Weingeist aber lösliche Verbindungen, und es löst sich daher selbes in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist auf. Auch in Alkalien, ätzenden und kohlensauren, löst sich das Hämatin auf, und Säuren schlagen es aus seinen Lösungen nieder. Beim Kochen mit Alkalien wird das Hämatin zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dem Hämatin das Eisen, während ein braunrother, eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch Chlor entzieht ihm das Eisen, aber gleichzeitig wird der Farbstoff zerstört.

Wenn man das Hämatin mit schwefelsaurem Natron zusammenreibt, so löst sich das Hämatin grösstentheils im Wasser auf; wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit frisch aus der Ader gelassenem Blute vermischt, so werden die Blutkörperchen filtrirbar, d. h. sie erhalten die Eigenschaft, sich unzersetzt auf einem Filter sammeln zu lassen, und es läuft nur wenig gefärbtes röthliches Serum durch. Von

dieser Eigenschaft des Hämatins oder der Blutkörperchen zieht man bei der Darstellung desselben, und bei der Analyse des Blutes Nutzen.

Eisenoxydhydrat und Thonerde verbinden sich mit dem Hämatin zu in Wasser unlöslichen Verbindungen. Durch Kali aber kann dem Eisenoxydhydrat oder Eisenrost das Hämatin wieder entzogen werden. Es ist dies in gerichtlich-chemischer Beziehung ein sehr wichtiger Umstand.

Das Hämatin ist endlich ein ausgezeichneter Ozonüberträger (vgl. Thl. I, 2te Aufl. S. 344).

Darstellung.

Darstellung. Es sind verschiedene Methoden zur Darstellung des Hämatins vorgeschlagen, welche aber sehr verschiedene Producte liefern, denn als solche, nicht als Educte sind sie zu bezeichnen, da sie alle unveränderter Blutfarbstoff sicherlich nicht sind. Wir müssen daher bezüglich näherer Details auf den dritten Band dieses Werkes verweisen, wo sich als dem Zwecke dieses Theiles entsprechend, eine historische Erörterung dieses Gegenstandes findet.

Hämatoïdin.

$C_{30}H_{18}N_2O_6$?

Hämatoïdin.

Das Hämatoïdin, dessen Natur noch immer nicht vollständig ermittelt ist, welches aber zum Blut- und Gallenfarbstoffe jedenfalls in naher Beziehung steht, wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Graaf'scher Follikel bei der Menstruation oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Das Hämatoïdin erscheint unter dem Mikroskop unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln oder zackiger Massen, oder in wohlausgebildeten monoklinometrischen Krystallen. Dieselben sind stark lichtbrechend und durchsichtig, und von gelbrother bis rubinrother Farbe. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien ist das Hämatoïdin unlöslich, löslich aber in Chloroform; die Lösung in Chloroform scheidet beim Verdunsten Krystalle aus, die mit Salpetersäure die Gallenfarbstoffreaction geben. Concentrirte Alkalien lösen es allmählich mit rother Farbe; in Mineralsäuren aber, wenn dieselben concentrirt sind, löst es sich ebenfalls auf, wobei die Farbe zuerst in Braunroth, dann in Grün, Blau und Rosa übergeht, und dann verschwindet.

Das Hämatoïdin ist nach diesem Verhalten dem Bilirubin jedenfalls sehr nahe verwandt und ein Zersetzungsproduct des Blutfarbstoffs.

Zwölfte Gruppe.

Albuminoïde.

Allgemeiner Charakter.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe ab, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ebensowohl, wie auch nach ihrer physiologischen Stellung zu den Albuminaten in sehr naher Beziehung stehen, aber im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht wie die eigentlichen Albuminate vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind, und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der Albuminate, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminaten vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Ihre Constitution ist unbekannt.

Knochenleim.

Syn. Glutin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:		
	Kohlenstoff	50,76
	Wasserstoff	7,15
	Stickstoff	18,32
	Schwefel	0,56
	Sauerstoff	23,21

Bildung und Vorkommen.

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über.

Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Eigenschaften.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Von Alaunlösung sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebensowenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist.

Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnissfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 637).

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Basen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrolbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminate, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (vergl. S. 411), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper, — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren: Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Der sogenannte Mundleim ist feiner Knochenleim mit Gummi und Zucker. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

Knorpelleim.

Syn. Chondrin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:		
	Kohlenstoff	49,93
	Wasserstoff	6,61
	Stickstoff	14,47
	Sauerstoff	28,58
	Schwefel	0,41

Vorkommen und differentiell Charaktere.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwülste, insbesondere des sogenannten *Enchondroms* mit Wasser.

Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Chondrin soll durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin, und kein Glycin geben. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Traubenzucker.

Hornstoff. Keratin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:

	Epithelium	Epidermis	Nägel	Horn	Haare	Federn
Kohlenstoff	51,53	50,28	51,00	51,03	50,65	52,46
Wasserstoff	7,03	6,76	6,94	6,80	6,36	6,96
Stickstoff	16,64	17,21	17,51	16,24	17,14	17,72
Sauerstoff	22,32	25,01	21,75	22,51	20,58	22,86
Schwefel	2,48	0,74	2,80	3,42	5,00	

Vorkommen und Eigenschaften.

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt, und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwickelung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung giebt mit Essigsäure versetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von viel (4 Proc.) Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteïnsäure).

Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselerde enthält.

Fibroïn.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	48,61
	Wasserstoff	6,50
	Stickstoff	17,34
	Sauerstoff	27,55

Das Fibroïn ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden.

Vorkommen und Eigenschaften.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, und ebenso beim Kochen mit kaustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Fibroïn ebenfalls auf, und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin und Leucin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroïn aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge behandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht, und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroïn.

Spongin.

Spongin ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin liefert.

Schleimstoff.

Zusammensetzung in 100 Thln.:		
	Kohlenstoff	52,17
	Wasserstoff	7,01
	Stickstoff	12,64
	Sauerstoff	28,18

Vorkommen und Eigenschaften.

Der flüssige Schleimstoff findet sich im thierischen Schleim, dem Secrete der Schleimhäute, ausserdem wurde er in mit Schleimhäuten ausgekleideten Cysten und in der Ranulaflüssigkeit gefunden.

Der Schleimstoff besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen er sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen.

Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Die Lösungen des Schleims drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert der Schleimstoff Leucin und Tyrosin.

Pyin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:		
	Kohlenstoff	51,69
	Wasserstoff	6,64
	Stickstoff	15,09
	Sauerstoff	26,58

Vorkommen und Verhalten der Lösung.

Das Pyin, eine noch sehr wenig studirte Verbindung, findet sich im Eiter, und in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste. Essigsäure erzeugt in den Lösungen des Pyins einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, ebenso wird die Lösung durch Alaun und Metallsalze, nicht aber durch Mineralsäuren und Ferrocyankalium gefällt. Durch Kochen wird die Lösung des Pyins nicht verändert.

Peptone.

Vorkommen und Eigenschaften.

Unter der Bezeichnung Peptone versteht man die Umwandlungsproducte der Albuminate bei der Magenverdauung. Die Peptone sind weisse amorphe Körper ohne allen Geruch, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus, und werden weder durch Kochen, noch durch Säuren,

noch durch Ferrocyankalium gefällt, auch die meisten Metallsalze bewirken keine Veränderung. Nur Quecksilberchlorid, basisch-essigsaures Bleioxyd und Gerbsäure erzeugen Niederschläge. Das Millon'sche Reagens verhält sich negativ.

Die Peptone haben den Charakter schwacher Säuren, sie verbinden sich nämlich mit Basen, und zwar mit Alkalien ebensowohl wie mit Erden zu in Wasser sehr leicht löslichen Verbindungen.

Darstellung. Man erhält die Peptone, indem man reines Albumin so lange bei geeigneter Temperatur mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit behandelt, (einem mit etwas Salzsäure angesäuerten Auszuge der Magenschleimhaut des Schweines), bis der grösste Theil gelöst ist. Man kocht, filtrirt und concentrirt die saure Flüssigkeit. Durch Zusatz von Alkohol wird daraus die Kalkpeptonverbindung gefällt, und Letztere durch kohlensaures Kali in die Kaliverbindung übergeführt. Aus der Barytverbindung kann man die Peptone durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden.

Parapeptone, Metapeptone. Dyspeptone. Die Peptone lassen sich nach ihrem Verhalten und je nach ihrer Abstammung in mehrere Unterabtheilungen bringen: Parapeptone, Metapeptone, Dyspeptone. Sie unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, durch einzelne Reactionen und durch ihre Abstammung. Alle aber lenken den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab, und besitzen im gereinigten Zustande eine von der erzeugenden Muttersubstanz nicht abweichende Zusammensetzung. Näheres darüber gehört in das Gebiet der physiologischen Chemie (vgl. Bd. III, S. 153, 455, 456).

Dass die Albuminate unserer Nahrung während der Verdauung in eine leicht resorbirbare Lösung übergeführt werden, die durch die meisten Fällungsmittel, namentlich aber durch Säuren nicht mehr fällbar ist, ist von physiologischer Bedeutung.

Emulsin. Synaptase.

Zusammensetzung in 100 Thln.:		
	Kohlenstoff	42,9
	Wasserstoff	7,1
	Stickstoff	11,5
	Sauerstoff	37,3
	Schwefel	1,2

Vorkommen und Eigenschaften. Ist das Ferment des Amygdalins, Salicins und anderer Glucoside. Das Emulsin ist ein in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenes sehr wirksames Ferment, durch welches, wie wir bereits wissen, die Gährung des Amygdalins, Salicins und mehrerer anderer Glucoside eingeleitet wird. Es ist in jedem Mandelauszuge, daher auch in der Mandelmilch enthalten. Rein erhält man es, indem man durch Pressen von fettem Oel befreite süsse Mandeln längere Zeit mit Wasser digerirt, das Unlösliche von der klaren Lösung trennt, und Letztere zur Abscheidung des Legumins mit Essigsäure versetzt; aus dem Filtrate fällt man das Emulsin durch Alkohol. Man erhält es so in Gestalt einer weissen, bröcklichen Masse, die an 20 bis 30 Proc. phosphorsauren Kalk enthält. Nach dem

Trocknen ist es in Wasser nicht mehr vollkommen löslich. Seine wässerigen Lösungen werden durch Kochen nicht gefällt, ebensowenig durch organische oder anorganische Säuren, wohl aber durch essigsaures Bleioxyd. Ueberlässt man die wässerige Lösung sich selbst, so zersetzt sich das Emulsin bald unter Bildung einer reichlichen Menge von Milchsäure. Durch Kochen wird übrigens die Wirksamkeit des Emulsins, wie überhaupt die aller Fermente aufgehoben.

Seine Wirksamkeit wird durch Kochen aufgehoben.

Diastase.

Unter dieser Bezeichnung versteht man ein während des Keimens der Gerstenkörner sich entwickelndes Ferment, welches daher im Malze enthalten ist, und die Fähigkeit besitzt, Stärke in Zucker zu verwandeln. Es beruht hierauf das Maischverfahren bei der Bier- und Branntweinfabrikation. Jeder Malzauszug wirkt zuckerbildend auf Stärke; es ist aber noch nicht gelungen, die Diastase vollkommen rein darzustellen. So wie man sie durch Fällen eines von Albumin durch Coaguliren befreiten Malzauszuges mit Alkohol, Wiederauflösen in Wasser, und abermaliges Fällen mit Alkohol erhält, stellt sie eine weisse, amorphe, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Masse dar, die aus ihren Lösungen durch absoluten Alkohol gefällt wird. Sowohl in der Siedhitze als auch beim längeren Stehen ihrer Lösungen zersetzt sich die Diastase und wirkt dann nicht mehr auf Stärke ein.

Vorkommen und Eigenschaften.

Ist das Ferment für Stärke, Dextrin und Glycogen.

Ein Theil Diastase reicht hin, um 2000 Thle. Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln.

Hefe.

Die Bierhefe, *Torula cerevisiae*, besteht aus mikroskopischen Zellen, deren Hülle oder Zellwand aus Cellulose besteht, während ihr Inhalt ein sehr leicht zersetzbares Albuminat zu sein scheint.

Hefe.

Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, Letztere sammelt sich am Grunde derselben an. Die Oberhefe pflanzt sich durch Knospenbildung fort, Letztere durch Sporen. Die durch Oberhefe veranlasste Gährung verläuft rasch und stürmisch, die durch Unterhefe eingeleitete ruhig und langsam. Beide Arten von Hefe können aber ineinander übergeführt werden. Unterhefe geht nämlich in gährenden Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 18 bis 20° C. in Oberhefe über, und Letztere verwandelt sich bei einer Temperatur von 0 bis 7° C. in Unterhefe.

Ober- und Unterhefe.

Beide Arten von Hefe sind aber in chemischer Beziehung nicht verschieden. Behandelt man Hefe mit Kalilauge, so bleibt ein celluloseähnlicher Körper zurück, während ein Albuminat sich auflöst. Ausserdem enthält die Hefe phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden.

Die Bildung u. Ernährung der Hefe erfolgt auf Kosten der Elemente des Zuckers unter Mitwirkung von Ammoniak und Salzen.

Die Hefe ist bekanntlich das Ferment für Zucker; versetzt man eine Zuckerlösung mit einem Ammoniaksalz, phosphorsauren Alkalien und Erden und bringt ein Minimum von Hefekügelchen hinzu, so wachsen diese unter Aufnahme von Ammoniak und Salzen und bewirken dabei die geistige Gährung des Zuckers. Fehlt dagegen Ammoniak oder eine stickstoffhaltige Substanz, so vermehren sich die Hefenzellen nicht, und sind nur im Stande, eine begrenzte Menge von Zucker in Gährung zu versetzen; auch bei Abwesenheit von Zucker vermehren sich die Hefenzellen nicht. Die Hefe lebt daher auf Kosten von Ammoniak (Stickstoff), phosphorsauren Salzen und den Elementen des Zuckers. Ihre Ernährung ist analog jener der Pflanzen, als deren einfachster Repräsentant sie zu betrachten ist. Sie veranlasst aber noch zahlreiche andere Gährungsvorgänge. Beim Aufbewahren verliert sie ziemlich rasch ihre Wirksamkeit, wenn die Temperatur keine sehr niedere ist, ebenso durch Kochen. Mit Wasser geht sie bald in Fäulniss über, und liefert ähnliche Zersetzungsproducte wie die Albuminate. Ihre Anwendungen sind bekannt. In der Bäckerei dient sie zum Gehenmachen des Brotteiges.

Brot.

Das Brot ist ein aus Mehl und Wasser angeknetetes und mittelst Hefe in leichte Gährung versetztes, endlich bei einer bestimmten Wärme im Backofen ausgebackenes Nahrungsmittel.

Das Mehl besteht hauptsächlich aus Stärke und Kleber. Durch Anmachen des Mehls mit Wasser zu einem Teige wird eine gewisse Menge Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Bei dem Gehenlassen erfolgt nun durch den Zusatz von Hefe oder Sauerteig eine Zerlegung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wobei letztere durch den zähen Teig nicht entweichen kann, sondern selben, namentlich der eigenthümlichen Beschaffenheit des Klebers halber nur auftreibt, oder locker und porös macht. Der Zweck dieses Verfahrens ist nicht die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, sondern die Ueberführung des Teiges in eine leichter verdauliche, den Magen weniger beschwerende Form. Der in die bekannten Gestalten gebrachte Teig wird hierauf in den Backöfen bei 200 bis 220°C. gebacken, wobei Alkohol und Kohlensäure gänzlich entweichen, und an der Oberfläche des Brotes eine Röstung stattfindet, in Folge deren ein Theil der Stärke, die Kruste bildend, in Dextrin und Assamar verwandelt wird. Auch im Innern scheint ein Theil der Stärke durch das Backen eine Veränderung zu erleiden. Man hat Versuche gemacht, in grossen Bäckereien den Alkohol, der beim Brotbacken entweicht, nicht verloren gehen zu lassen. In der That beträgt der beim Brotbacken in die Luft gejagte Alkohol für den jährlichen Brotbedarf des deutschen Bundes nicht weniger wie 250000 Ohm. Doch sind alle derartige Versuche am Kostenpunkte der Verdichtungsapparate gescheitert. Auch das Gehen durch Gährung, durch eine Kohlensäureentwickelung aus einem kohlensauren Salze zu ersetzen, hat man namentlich viel in England versucht. Das sogenannte Schwarzbrot enthält nicht unbeträchtliche Mengen freier Milchsäure aus dem Sauerteige stammend.

Ptyalin und Pepsin

Ptyalin und Pepsin.

sind zwei noch keineswegs genügend gekannte Stoffe, die ebenfalls hierher gehören. Es sind nämlich den Albuminaten nahe stehende, durch Alkohol fällbare, höchst wirksame Fermente. Das Ptyalin ist das Ferment des Speichels, und wirkt zuckerbildend auf Amylum, das Pepsin ist das Ferment, der die Ver-

dauung hervorrufende Stoff des Magensaftes. Das Pepsin wird durch Alkohol und Bleisalze aus dem wässerigen Auszug der Magenschleimhaut gefällt. Die Isolirung chemisch-reiner Verbindungen aus diesen merkwürdigen Substanzen ist noch nicht gelungen.

Dreizehnte Gruppe.

Einige wichtigere Producte der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen, und der freiwilligen Zersetzung der allgemeinen Pflanzenstoffe.

Producte der trocknen Destillation des Holzes.

Bei der trocknen Destillation des Holzes im Grossen bilden sich sehr mannigfaltige Producte, die zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig sind.

Die gasförmigen, die gereinigt zur Holzgasbeleuchtung Anwendung finden, sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas und andere dampfförmige Kohlenwasserstoffe, — die flüssigen bestehen aus einer wässerigen, übelriechenden, sauren Flüssigkeit: dem Holzessig, und aus einer schwarzen, dickflüssigen Masse: dem Theer.

Im Holzessig sind ausser Wasser, — Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Aldehyd, Furfurol, Toluol und Kreosot enthalten, ausser diesen Bestandtheilen aber noch andere nicht genau studirte Stoffe. — Der Theer ist ein Gemenge von Kreosot mit vielen anderen wenig gekannten, zum Theil ölförmigen Körpern (empyreumatische Oele), und verschiedenen festen Körpern, worunter namentlich Paraffin.

Wir handeln hier nur das Kreosot und das Paraffin ab.

Kreosot.

Kreosot.

Das durch wiederholte Rectification gereinigte Buchenholztheer-Kreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Fluidum von unangenehmem, lange haftendem Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt bei 203° C. und sein specifisches Gewicht wurde 1,04 gefunden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, sowie auch in ätherischen Oelen. Seine wässerige Lösung war früher unter dem Namen *Aqua Kreosoti* officinell. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge, ausserdem noch viele andere Stoffe. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig, und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss

thierischer Organismen zu verhindern, daher die conservirende Wirkung des Holzrauchs und Holzessigs. Albuminlösung wird von Kreosot coagulirt.

Für seine Zusammensetzung sind die empirischen Formeln $C_{26}H_{16}O_4$ und $C_{50}H_{30}O_8$ vorgeschlagen.

Kaliumverbindungen desselben.

Das Kreosot giebt mit Kali zwei schön krystallisirende Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C_{32}H_{18}K_2O_8$ und $C_{32}H_{19}KO_8$ ausgedrückt werden kann, welche sich daher wie ein neutrales und ein saures Salz gegenseitig verhalten. Destillirt man diese Kaliumverbindungen mit Schwefelsäure, so erhält man als Destillat ein farbloses, bei 219° C. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack und 1,089 specif. Gewicht. Die allgemeinen Charaktere dieses Oeles sind die des Kreosots, aber seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel: $C_{16}H_{10}O_4$ oder $C_{32}H_{20}O_8$; das Kreosot ist demnach eine Verbindung, als deren einer Bestandtheil dieses mit Kali krystallisirende Verbindungen gebende Oel zu betrachten ist, welches übrigens auch einen Bestandtheil des sogenannten Guajacols ausmacht (Homoguajacol vergl. Seite 694). Den anderen Bestandtheil des Kreosots zu isoliren ist bisher nicht gelungen.

Mit Schwefelsäure giebt das Kreosot eine gepaarte Säure, durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Aus Silberlösungen reducirt es beim Erwärmen das Silber als Silberspiegel. Durch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen daraus mehrere schön krystallisirte, goldgelbe, chlorhaltige Zersetzungsproducte, die in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den gechlorten Chinonen zeigen.

Das Kreosot zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylalkohol, und es wird Letzterer gegenwärtig fast ausschliesslich unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht.

Darstellung.

Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergehende Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht, und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufsammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservirungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das Kapnomor: $C_{20}H_{11}O_2$?

Erkennung ächten Kreosots.

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenylalkohol zu unterscheiden, der, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenylalkohol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenylalkohol giebt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutziggrüne Färbung, — Phenylalkohol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, — Phenylalkohol giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.

P a r a f f i n.

Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene dem ölbildenden Gase polymere Kohlenwasserstoffe, die man bei der trocknen Destillation des Holzes, aber auch vieler anderer organischer Stoffe, wie des Torfs, der bituminösen Schiefer, des Wachses u. a. m. erhält, die aber bei gleicher Zusammensetzung je nach ihrer Abstammung sich durch ihre sehr verschiedenen Schmelzpunkte unterscheiden. Paraffin.

Das Paraffin stellt einen farblosen, durchscheinenden Körper dar, der von krystallinischer Textur, auch in zarten Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten werden kann. Das aus Holz erhaltene schmilzt bei 44⁰C., während aus anderen Materialien dargestelltes viel höhere Schmelzpunkte zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es bei 370⁰C. unzersetzt. Das Paraffin verbrennt an der Luft für sich nur schwierig, mittelst eines Dochtes aber mit so leuchtender Flamme, dass es zur Fabrikation von Kerzen Anwendung findet. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in Aether und flüchtigen Oelen. Alkohol löst wenig davon. Von Alkalien, Säuren und Alkalimetallen wird es nicht verändert, von Chlor aber wird es angegriffen (daher der Name: von *parum affinis*). Bei der Destillation des Holztheers geht es zuletzt über, und scheidet sich bei starker Abkühlung aus dem Oel ab. Durch Destillation mit rauchender Schwefelsäure wird es gereinigt.

Gegenwärtig wird in England aus Cannelkohle, in Bonn aus bituminösem Schiefer Paraffin im Grossen zur Kerzenfabrikation bereitet.

Der Holztheer mit Wasser behandelt, giebt an dieses eine geringe Menge von Stoffen ab. Solches Wasser heisst *Aqua picea*, und findet in der Medicin als Heilmittel Anwendung. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht das sogenannte Theeröl über, und was zurückbleibt, ist das sogenannte Schiffspech. Der Holztheer wird in der Technik zu Anstrichen u. dergl. m. benutzt. Anwendung des Holztheers. Schiffspech

Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, wie sie behufs der Leuchtgasbereitung im Grossen vorgenommen wird, erhält man abgesehen von den in den Gasretorten bleibenden Cokes: Gase (vergl. Bd. I. 2te Aufl. S. 333), worunter vorzugsweise Grubengas, ölbildendes Gas, dann Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Chlorwasserstoff, — dann eine übelriechende wässerige Flüssigkeit, die reich an Ammoniaksalzen ist, und zur Darstellung von Ammoniaksalzen im Grossen verwendet wird, und Steinkohlentheer. Producte der trocknen Destillation der Steinkohlen

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge von vielerlei zum Theil nicht näher studirten Producten. Wird er für sich oder mit Wasser destillirt, so erhält man das Steinkohlentheeröl, in welchem zahlreiche Producte nachgewiesen wurden, unter denen aber ölige Kohlenwasserstoffe Steinkohlentheer. Steinkohlentheeröl.

in überwiegender Menge vorhanden sind. Die näher studirten Bestandtheile des Steinkohlentheeröls sind:

Phenylalkohol, Cresylalkohol, Benzol, Toluol, Cymol und Xylol, Anilin, die Pikolin- und Leukolinbasen, die Pyrrolbasen, Naphtalin, Anthracen und Chrysen. Von diesen Stoffen haben wir hier nur mehr das Pyrrol, Anthracen und Chrysen zu beschreiben.

Pyrrol.

$C_8 H_5 N$

Pyrrol.

Dieser Körper entsteht bei der trocknen Destillation zahlreicher organischer Körper, unter Anderem auch des schleimsauren Ammoniaks, sodann aber auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und des Knochenöls.

Es ist eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von 1,077 specif. Gew. und 133°C. Siedepunkt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in Säuren auf und verbindet sich damit. Diese Verbindungen werden aber schon durch Kochen mit Wasser zersetzt. Einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan färbt das Pyrrol purpurroth. (Empfindliche Reaction.)

Bei längerem Stehen färbt sich das Pyrrol allmählich braun. Erhitzt man seine farblosen Lösungen in Säuren, so scheidet sich ein rother, flockiger Niederschlag ab: Pyrrolroth. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Aether. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{24} H_{14} N_2 O_2$.

Darstellung.

Am Leichtesten erhält man das Pyrrol, indem man die bei der Destillation des Knochenöls übergehenden Destillate in Schwefelsäure löst, und kocht, wobei das Pyrrol ausgetrieben wird. Man erhitzt es mit Kalihydrat, womit es sich verbindet, destillirt die Verunreinigungen ab, und scheidet aus dem Rückstande das Pyrrol durch Zusatz von Wasser ab.

Anthracen.

$C_{28} H_{10}$

Anthracen.

Dieser Bestandtheil des Steinkohlentheers, welcher bei der Destillation desselben nach dem Naphtalin mit schwerflüchtigen Oelen übergeht, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird, stellt farblose, blättrige Krystalle dar, die bei 213°C. schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen, aber schwierig in Alkohol lösen.

Ein sonderbares Verhalten zeigt es zu Pikrinsäure. Es verbindet sich nämlich damit direct zu gleichen Aequivalenten zu einer in rubinrothen Krystallen anschiessenden Verbindung: $C_{28} H_{10}, C_{12} H_3 (N O_4)_3 O_2$. Mit 2 Aeq. Chlor vereinigt es sich ebenfalls durch Addition, verhält sich

also zu Chlor wie ein zweiatomiges Radical. Salpetersäure verwandelt es in Oxanthracen: $C_{28} H_8 O_4$, welches in röthlichgelben Nadeln krystallisirt.

Chrysen.

$C_{24} H_8$

Chrysen.

Bestandtheil des Steinkohlentheers und der Destillate des Bernsteins und der Fette.

Glänzende, gelbe, bei 240°C. schmelzende Krystalle, die in höherer Temperatur sublimiren, in Weingeist nicht und in Aether nur wenig löslich sind.

Humussubstanzen.

Humussubstanzen.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer, unkrystallisirbarer, wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verwesungsprocess organischer Körper in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet.

Humusbildung.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, und ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Braungelbe bis schwarzbraune, amorphe Materien, nichtflüchtig, wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, und ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Ammoniak zu absorbiren, und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie verschieden, und lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;

b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser gelöst werden, und endlich in

c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, sowie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich. Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren. Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Eintheilung.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Humuskörper unterschieden:

Quellsäure Quellsatzsäure Ulminsäure	für sich in Wasser löslich,
Huminsäure Geïnsäure	in Alkalien löslich,
Humin Ulmin	in Wasser und Alkalien unlöslich.

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzusehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind, und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei dieser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Quellsäure und Quellsatzsäure. Nachweis derselben in Mineralquellen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach, und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt, und hierauf essigsaures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlensaures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure giebt bei der trocknen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humussäuren gehören die Huminsäure und Geïnsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Merkwürdiges Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theil zu entziehen, und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück,

während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist, und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Aus Lösungen von kieselsaurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils zurückgehalten, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird. Auch die Auflösungen der Salze von Zink, Blei, Kupfer, Quecksilber und anderer schwerer Metalle erleiden mit Ackererde in Berührung eine Zersetzung, indem die Basen von der Ackererde gebunden werden, während die Säuren an Kalk, Thonerde und andere Basen gebunden in Lösung gehen.

Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

mentar-
lyse.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannte organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff.

ifung
Koh-
stoff.

Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd, und erhitzt sie

in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Kalk oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff.

Prüfung auf Wasserstoff.

Der Wasserstoff der organischen Substanzen giebt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung auf Stickstoff.

Prüfung auf Stickstoff.

Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trocknen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird selbes gebrännt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, und erhitzt in einer trocknen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht, und ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trocknen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel.

Prüfung auf Schwefel.

Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlensauren Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt, und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Manche Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt, sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor.

Prüfung auf Phosphor.

Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässerigen Lösung der Schmelze lässt sich daher die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung auf Sauerstoff.

In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren und dabei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

In chlorhaltigen Substitutionsproducten und zahlreichen Chlorverbindungen organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man dann die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu. Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen. Auch durch Behandlung mit Natriumamalgam kann vielen chlor-, brom- und jodhal-

tigen organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod völlig entzogen und in Chlor-, Brom- und Jodnatrium übergeführt werden.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind: ihre Zusammensetzung. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Bestimmung des Kohlen- u. Wasserstoffs.

Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämmtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämmtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet, und anderseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trocknen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Aequivalente der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd

oder anderen Metalloxyden, wie z. B. chromsaures Bleioxyd, innig gemischt, und zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben, und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln; man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen, und deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergiebt.

Die nun gewöhnlichen Materialien zur Verbrennung sind:

1) Kupferoxyd,
2) chromsaures Bleioxyd,
3) Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Die Verbrennung selbst wird in Röhren von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen: den Verbrennungsröhren, und das Glühen derselben entweder durch aufgelegte Holzkohlen oder durch Leuchtgas bewerkstelligt.

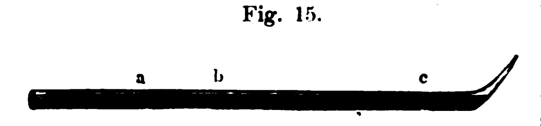
a. Verbrennung mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd.

bren- g mit ›feroxyd r mit ›msau- Bloi.

Bei dieser Art zu verbrennen, giebt man den Verbrennungsröhren eine Länge von $1^1/_2$ bis 2 Fuss, und zieht sie an einem Ende vor der Glasbläserlampe zu einer nach aufwärts gerichteten geschlossenen Spitze aus.

Die feingepulverte, vorher vollkommen getrocknete (durch Wärme, oder im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure) und genau gewogene organische Substanz (0,5 bis 0,3 Grammes) wird mit vollkommen trocknem noch warmem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd innig in einer Reibschale gemischt, und dann das Gemisch in die Verbrennungsröhre eingefüllt. Man bringt in diese, Fig. 15, zuerst reines Kupferoxyd, und zwar so, dass es bis etwa *c* reicht, dann kommt von *c* bis *b* das Gemisch von Kupferoxyd und organischer Substanz, von da bis *a* Kupferoxyd, welches man zum Ausspülen des Mörsers benutzte, und hierauf noch eine kleine Schicht reines Kupferoxyd. Bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd geschieht die Füllung genau in derselben Weise. Hat man Kupferoxyd gewählt, so erscheint es nach dem Füllen der Röhre nöthig, die Feuchtigkeit, die während des Mischens und Einfüllens das Kupferoxyd, welches ziemlich hygroskopisch ist, aufgenommen haben könnte, wieder zu entfernen. Dies geschieht dadurch, dass man die Verbrennungsröhre, nachdem sie gefüllt ist, mit heissem Sand umgiebt, und mit einer Handluftpumpe in Verbindung bringt, an deren

Fig. 15.



anderem Ende eine Chlorcalciumröhre angebracht ist. Pumpt man einige Male aus, und lässt durch das Chlorcalcium vorher getrocknete Luft einströmen, so gelingt es leicht alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen.

Ist Alles so vorgerichtet, so legt man die Verbrennungsröhre in den Verbrennungsofen, Fig. 16, einen aus Eisenblech verfertigten Kasten mit einem rostartig durchbrochenen Boden und Trägern (*D D*), auf welchen die Röhre zu liegen kommt, und verbindet das offene, aus dem Ofen herausragende Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines gut getrockneten, durchbohrten Korkes mit dem zur Absorption des gebildeten Wassers bestimmten Apparat: dem Chlorcalciumrohr, welches vorher natürlich genau gewogen sein muss. Die gewöhnlicheren Formen dieses Apparates versinnlichen die Figuren 17, 18, 19.

Fig. 16.

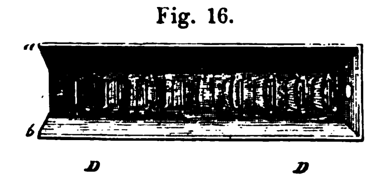
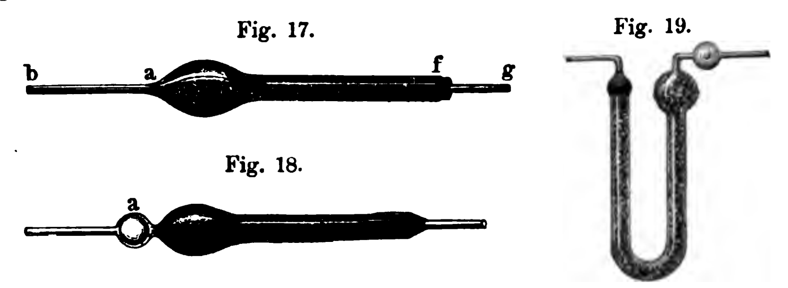


Fig. 17.

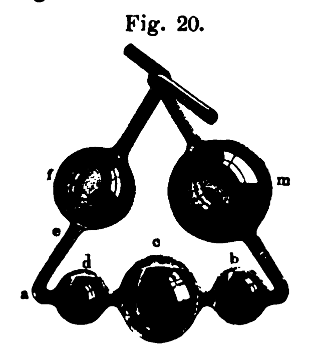
Fig. 18.

Fig. 19.



An diesen Apparat wird hierauf mittelst einer Kautschukröhre der zur Absorption der Kohlensäure dienende, vorher genau gewogene Apparat luftdicht angefügt: der sogenannte Liebig'sche Kugelapparat, Fig. 20. Durch die Einrichtung dieses Apparates wird eine vollständige Absorption der Kohlensäure dadurch bewirkt, dass das Gas möglichst lange mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht, womit der Kugelapparat zum Theil gefüllt ist, in Berührung bleibt. Das Gas gelangt nämlich zuerst in die Kugel *m*, verdrängt hier die Kalilauge, und geht bei richtig geleiteter Verbrennung in nicht zu schnell sich folgenden Blasen durch die Kugeln *b*, *c* und *d*, und tritt durch die Kugel *f* in die Luft aus. Sämmtliche Kohlensäure wird auf diese Weise von der Kalilauge absorbirt. Ist der Apparat auf die kurz beschriebene Weise zusammengestellt, Fig. 21 (a. f. S.), so schreitet man zur Verbrennung. Man umgiebt zuerst den vordersten Theil der Verbrennungs-

Fig. 20.



röhre mit glühenden Kohlen und schützt die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Eisenblechschirm, Fig. 21 *g* und Fig. 22; glüht dieser Theil der Röhre, so schreitet man mit dem Glühen allmählich nach hinten zu fort, wobei man Sorge trägt, dass, wenn die Stelle der Röhre zum Glühen gebracht wird, wo sich das Gemenge von Kupferoxyd mit der organischen Substanz befindet, die Verbrennung nicht zu rasch er-

Fig. 21.

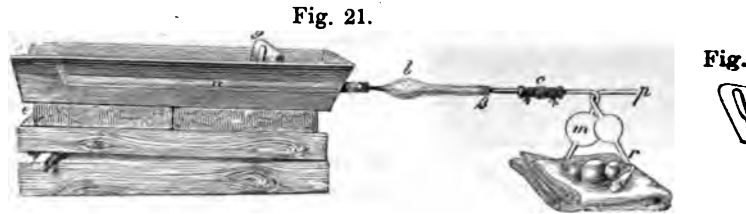
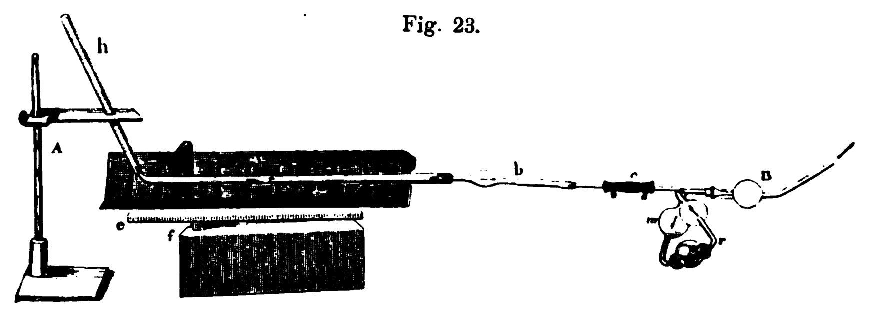


Fig. 22.



folgt, weil sonst leicht etwas Kohlensäure unabsorbirt entweichen, ja die Kalilauge aus dem Apparate geschleudert werden könnte. Wenn die ganze Röhre zum Glühen gebracht ist und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Nun ist aber die Röhre noch mit Kohlensäure gefüllt. Um diese noch in den Kaliapparat zu treiben, bricht man, nachdem man die Kohlen am Ende der Röhre entfernt hat, die hintere Spitze der Röhre ab, stülpt eine an beiden Enden

Fig. 23.



offene Glasröhre *h* darüber und saugt mittelst einer Pipette *B*, Fig, 23, langsam Luft durch den ganzen Apparat, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen.

Hierauf nimmt man alle Theile des Apparats auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr, in welchem sich das Wasser verdichtet hat, und den Kugelapparat. Ihre Gewichtszunahme ergiebt die Menge des Wassers und der Kohlensäure.

Das Kupferoxyd wendet man bei leicht verbrennlichen Substanzen zur Verbrennung an, chromsaures Bleioxyd dagegen, wenn schwer verbrennliche kohlenstoffreiche Substanzen analysirt werden sollen.

Wenn flüchtige Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 24, schmilzt die Spitze hierauf zu

und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd und chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theile gefüllt ist, und füllt dann reines Kupferoxyd nach. Bei der Verbrennung selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 25.

Fig. 24.



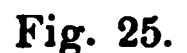
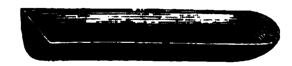


Fig. 25.



b. Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Die bequemste Art mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu verbrennen, besteht darin, eine an beiden Seiten offene lange Verbrennungsröhre anzuwenden, die zu etwa zwei Drittheilen mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wird, und zwar so, dass das hintere Drittheil leer bleibt. In dieses hintere Drittheil bringt man, nachdem an die Verbrennungsröhre Chlorcalciumrohr, Kugelapparat und noch ein mit Kalistücken gefülltes U-förmiges Röhrchen luftdicht angefügt sind, die zu verbrennende Substanz in einem Platinschiffchen, und verbindet hierauf das hintere Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Korkes und einer Leitungsröhre mit zwei Gasometern, von denen der eine atmosphärische Luft und der andere Sauerstoff enthält, und die mit Apparaten in Verbindung stehen, durch welche das Gas vollkommen getrocknet und von Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in der Art ausgeführt, dass man zuerst die Verbrennungsröhre, so weit sie mit Kupferoxyd gefüllt ist, zum Glühen erhitzt, während beständig aus dem Luftgasometer ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft durchgeleitet wird. Man erhitzt dann das hintere Ende der Röhre zum Glühen, damit sich hier keine Destillationsproducte verdichten können, und erwärmt dann allmählich die Stelle, wo sich das Schiffchen mit der organischen Substanz befindet. Die Producte der trocknen Destillation der organischen Substanz werden von dem Luftstrom über das glühende Kupferoxyd geführt und verbrannt. Zuletzt, wenn keine weiteren Destillationsproducte mehr auftreten, bleibt das Platinschiffchen mit Kohle gefüllt. Man schliesst nun den Hahn des Luftgasometers, und öffnet jenen des Sauerstoffgasometers. Sobald das Sauerstoffgas in die Verbrennungsröhre tritt, verbrennt alle Kohle vollständig. Man lässt so lange Sauerstoff durch den Apparat gehen, bis alles Kupfer-

oxyd, welches während der Verbrennung reducirt wurde, wieder oxydirt ist und Sauerstoff aus dem Apparat austritt. Man wechselt nun den Gasometer nochmals, und lässt längere Zeit Luft durch den Apparat gehen, um den Sauerstoff, mit dem er nun erfüllt ist, zu verdrängen. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates schreitet man dann zu den Wägungen.

Ein Vortheil dieser Art zu verbrennen ist, dass eine Verbrennung den Apparat gerade in dem Zustande hinterlässt, in welchem er für die nächste unmittelbar angewendet werden kann.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gern Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

a. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach.

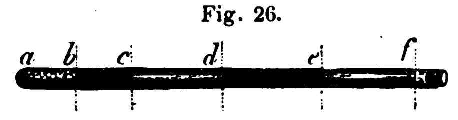
a. dem Volumen nach.

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen, wenn man den Stickstoff bestimmen will. Nach der Methode von Dumas geschieht dies in folgender Weise:

Eine am hinteren Ende zugeschmolzene etwa 3 Fuss lange Verbren-

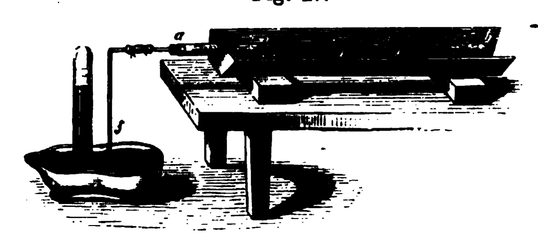
nungsröhre af, Fig. 26, füllt man von a bis b mit doppelt-kohlensaurem Natron, dann von b bis c mit reinem Kupferoxyd, von c bis d mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von d bis e wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis f mit reinen Kupferdrehspänen.

Fig. 26.



Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 27, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes a eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre cf, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei b durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbirt wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in Cubikcentimeter getheilte Glasglocke C, und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht, und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

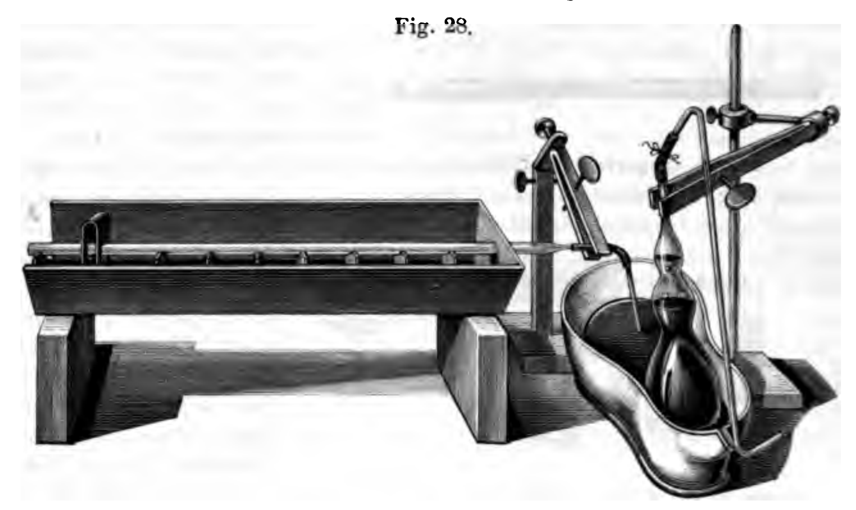
Fig. 27.



Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbirt, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst

dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Nor-

Fig. 28.



maltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in Cubikcentimetern,

b = der Barometerstand in Millimetern,

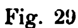
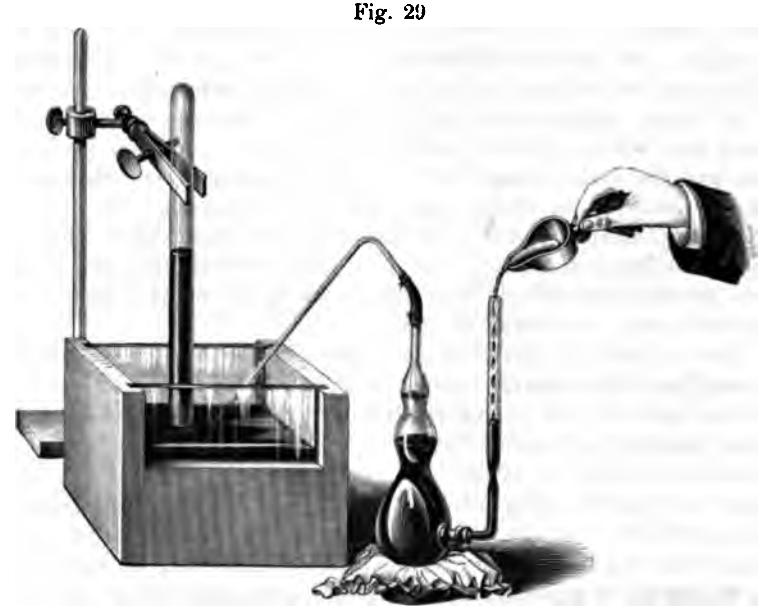


Fig. 29



t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V.(b - w)}{760 \,.\, (1 + 0{,}0367\, t)} \,.\, 0{,}0012562$$

Vergl. übrigens Bd. I, 2te Aufl., Seite 144.

Statt in der soeben beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das gebildete Stickgas in dem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Gefässe, Fig. 28, ansammeln, welches während der Verbrennung oben luftdicht verschlossen ist. Ist die Verbrennung zu Ende, so führt man das Stickgas in ein Eudiometerrohr über, indem man durch Eingiessen von Quecksilber in das seitliche Rohr das Gas aus dem Gefässe verdrängt, und mittelst einer unter das Quecksilber der Quecksilberwanne tauchenden Gasleitungsröhre dasselbe in das Eudiometer leitet, Fig. 29, wo es mit allen bei eudiometrischen Analysen nöthigen Cautelen und Correcturen genau bestimmt werden kann.

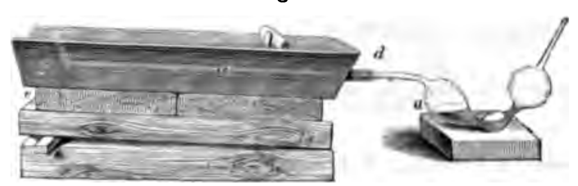
b. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

b. In der Form von Ammoniak.

Diese Methode gründet sich auf das S. 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk: sogenanntem Natronkalk, in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 30.

Fig. 30.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbirt, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entweichen, und Kohlensäure von

dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wiegt das rückständige Platin.

Auch kann man das von titrirter Oxalsäure, statt von Salzsäure absorbirte Ammoniak auf mehrfache Weise titriren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

4. Bestimmung des Sauerstoffs.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln.

Berechnung der Analyse.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Wie dies geschieht, wird durch ein Beispiel am einfachsten erläutert.

Gesetzt, wir hätten Rohrzucker verbrannt, und es hätten gegeben:

0,300 Grm. Zucker 0,463 Grm. Kohlensäure
und 0,174 „ Wasser.

22 Thle. Kohlensäure enthalten 6 Thle. Kohlenstoff, wir haben daher den Ansatz:

$$22 : 6 = 0{,}463 : x = 0{,}126$$

oder was dasselbe ist

$$\frac{0{,}463 \,.\, 3}{11} = 0{,}126.$$

9 Thle. Wasser enthalten 1 Thl. Wasserstoff, daher:

$$9 : 1 = 0{,}174 : x = 0{,}0193$$

0,300 Grm. Zucker enthalten also 0,126 Kohlenstoff
0,0193 Wasserstoff.

Daher 100 Thle. nach den Ansätzen:

$$0{,}300 : 0{,}126 = 100 : x = 42{,}0 \text{ Kohlenstoff}$$
$$0{,}300 : 0{,}0193 = 100 : x = 6{,}4 \text{ Wasserstoff}$$
$$\text{Summa } 48{,}4$$

In 100 Thln. Rohrzucker sind demnach 48,4 Thle. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; der Verlust beträgt daher 100 — 48,4 = 51,6 Thle. und wird als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Sonach sind in 100 Gewichtstheilen Rohrzucker nach der ausgeführten Analyse enthalten:

Kohlenstoff	42,0
Wasserstoff	6,4
Sauerstoff	51,6
	100,0

Berechnung der Formeln.

Aus der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung allein kann eine eigentliche Formel derselben nicht abgeleitet werden. Wenn wir durch die procentische Zusammensetzung erfahren, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. in 100 Thln. einer organischen Verbindung enthalten sind, so wissen wir damit nicht, wie viele Aequivalente der genannten Elemente dieselbe enthält. Wenn wir in die procentischen Zahlen mit den respectiven Aequivalenten der Elemente dividiren, so drücken zwar die Quotienten das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- etc. Aequivalente unter sich aus, allein wir erfahren damit nicht, wie viele Aequivalente C, H, O u. s. w. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00

$$\text{Nun ist } \frac{40{,}00}{6} = 6{,}67$$
$$\text{„ } \frac{6{,}67}{1} = 6{,}67$$
$$\text{„ } \frac{53{,}33}{8} = 6{,}67$$

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von 6,67 : 6,67 : 6,67, oder was dasselbe ist, von 1 : 1 : 1, und der einfachste Ausdruck für die Essigsäure ist daher: CHO, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck, um die Aequivalentzahl CHO in einem Aequivalent Essigsäure auszudrücken, verdoppelt, vervierfacht u. s. w. werden muss. Man muss daher erst das Aequivalent der Essigsäure feststellen.

Man ermittelt bekanntlich das Aequivalent einer Verbindung, indem man die Gewichtsmenge derselben ermittelt, die sich mit einem Aequivalent eines anderen Körpers verbindet, dessen Aequivalent bereits festgestellt ist.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, die sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigt. Stellen wir das essigsaure Silberoxyd dar, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silberoxyd	69,46
Essigsäure	30,54
	100,00

Es verbinden sich also mit 69,46 Gewichtstheilen Silberoxyd 30,54 Gewichtstheile wasserfreie Essigsäure.

Wie viele Gewichtstheile Essigsäure sich mit einem Aequivalente Silberoxyd = 116 Gewichtstheilen verbinden, oder mit anderen Worten: das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure können wir nun durch einen einfachen Ansatz finden:

$$69,46 : 30,54 = 116 : x = 51,0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der Essigsäure in den Salzen ist demnach 51; die freie enthält aber 1 Aeq. basisches Wasser = 9 Gewichtstheile, welches zu 51 addirt, als Aequivalent des Essigsäurehydrats die Zahl 60 giebt. Berechnen wir nun, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 60 Gewichtstheilen, einem Aequivalente Essigsäure, enthalten sind, so haben wir die Ansätze:

$$100 : 40,00 = 60 : x = 24 \text{ Kohlenstoff}$$
$$100 : 6,67 = 60 : x = 4 \text{ Wasserstoff}$$
$$100 : 53,33 = 60 : x = 32 \text{ Sauerstoff}$$
$$\overline{60}$$

In einem Aequivalente Essigsäure sind daher enthalten:

$$\text{Kohlenstoff } 24 = 4 \times 6 = 4\ C$$
$$\text{Wasserstoff } 4 = 4 \times 1 = 4\ H$$
$$\text{Sauerstoff } 32 = 4 \times 8 = 4\ O$$
$$\overline{60}$$

Und die Formel der Essigsäure ist demnach

$$C_4 H_4 O_4.$$

In ähnlicher Weise ermittelt man das Aequivalent und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt, und dazu eine Säure von genau bekanntem Atomgewichte wählt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Salze der organischen Basen mit Sauerstoffsäuren auf 1 Aeq. Säure noch 1 Aequivalent Wasser enthalten, und jene mit Wasserstoffsäuren eine Verbindung von 1 Aeq. Basis mit 1 Aeq. der Wasserstoffsäure darstellen, ohne dass dabei Wasser austritt. Ihr Charakter ist demnach der der Ammoniaksalze, vgl. Bd. I, 2te Aufl., S. 422.

In anderen Fällen wählt man zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Aequivalent des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Aequivalent derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Aequivalent zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bestimmung der Dampfdichte.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgiebt, auch dazu dienen, das Aequivalent derselben festzustellen, namentlich wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 4 ist.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an Beispielen zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wenn wir aus der Analyse einer organischen Verbindung eine Formel ableiten, und aus dieser die Dampfdichte theoretisch berechnen, so muss das berechnete Resultat, vorausgesetzt, dass die Analyse richtig ist, mit dem durch das Experiment gefundenen nahezu übereinstimmen. Die Summe der einzelnen Volumina der Bestandtheile der Verbindung muss ferner durch 4 getheilt, die Dampfdichte, d. h. das Gewicht eines Volumens Dampf, geben.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols

$$C_4 H_6 O_2.$$

Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$$\begin{array}{lcrcrcl} C\ 4 & = & 4\ \text{Vol.} & = & 4 \times 0{,}8292 & = & 3{,}3168 \\ H\ 6 & = & 12\ \text{Vol.} & = & 12 \times 0{,}0692 & = & 0{,}8304 \\ O\ 2 & = & 2\ \text{Vol.} & = & 2 \times 1{,}1056 & = & 2{,}2112 \\ \hline \end{array}$$

$$1\ \text{Aeq. Alkohol}\ 4\ \text{Vol.} \qquad \frac{6{,}3584}{4} = 1{,}5896$$

Die directe Bestimmung der Dampfdichte ergab 1,602, eine Zahl, die mit obiger sehr nahe übereinstimmt.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Laurineencamphors wäre $C_{10} H_8 O$.

Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte, so haben wir:

$$\begin{array}{lrcrcrcl} C & 10 & = & 10\ \text{Vol.} & = & 10 \times 0{,}8292 & = & 8{,}2920 \\ H & 8 & = & 16\ \text{Vol.} & = & 16 \times 0{,}0692 & = & 1{,}1072 \\ O & 1 & = & 1\ \text{Vol.} & = & 1 \times 1{,}1056 & = & 1{,}1056 \\ \hline & & & & & & & 10{,}5048 \end{array}$$

Nun wurde die Dampfdichte des Camphors durch das Experiment = 5,298 gefunden. Vergleichen wir diese Zahl mit der Summe der Volumina der einzelnen Elemente, so finden wir, dass Letztere durch 2 dividirt 5,2524 giebt, eine Zahl, die wohl die Richtigkeit der Analyse bestätigt, das Aequivalentvolumen des Camphors aber = 2 Volumina geben würde, was gegen die Regel erschiene. Es ist daher die Formel des Camphors zu verdoppeln und zu schreiben

$$C_{20}H_{16}O_2.$$

$$\begin{array}{lrcrcrcl} C & 20 & = & 20\ \text{Vol.} & = & 20 \times 0{,}8292 & = & 16{,}5840 \\ H & 16 & = & 32\ \text{Vol.} & = & 32 \times 0{,}0692 & = & 2{,}2144 \\ O & 2 & = & 2\ \text{Vol.} & = & 2 \times 1{,}1056 & = & 2{,}2144 \\ \hline \end{array}$$

1 Aeq. Camphor 4 Vol. $\frac{21{,}0128}{4} = 5{,}2532$

Gefunden 5,298.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmung u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, zweite Auflage, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.

Alphabetisches Register.

B.

C.

D.

H.

P.

Q.

R.

S.

Verbesserungen.

Seite 54 im 5ten Quadrat lies $C_4H_3O_2$ statt $C_5H_3O_2$.

Seite 150 Zeile 6 v. o. lies Flüchtigkeit statt Flüssigkeit.

Seite 214 Zeile 11 v. o. lies Kohlensäure statt Kohlenoxyd.